

JP

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-336121  
(P2000-336121A)

(43) 公開日 平成12年12月5日 (2000.12.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 F 20/10		C 0 8 F 20/10	2 H 0 2 5
C 0 7 C 69/533		C 0 7 C 69/533	4 H 0 0 6
69/593		69/593	4 J 1 0 0
C 0 8 F 22/10		C 0 8 F 22/10	
G 0 3 F 7/033		G 0 3 F 7/033	

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 54 頁) 最終頁に続く

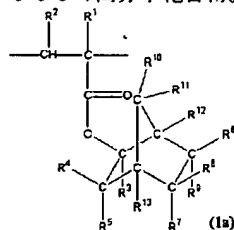
(21) 出願番号	特願平11-307148	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成11年10月28日 (1999.10.28)	(72) 発明者	金生 剛 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平10-312533	(72) 発明者	西 恒寛 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
(32) 優先日	平成10年11月2日 (1998.11.2)	(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平11-75355		
(32) 優先日	平成11年3月19日 (1999.3.19)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規なエステル化合物、高分子化合物、レジスト材料、及びパターン形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 下記一般式 (1 a) で示されるエステル化合物を構成単位として含有する重量平均分子量 1, 0 0 0 ~ 5 0 0, 0 0 0 の高分子化合物。



(R<sup>1</sup>は水素原子、メチル基又はCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R<sup>14</sup>を示す。R<sup>2</sup>は水素原子、メチル基又はCO<sub>2</sub>R<sup>14</sup>を示す。R<sup>3</sup>は炭素数1~8のアルキル基又は炭素数6~20の置換されていてもよいアリール基を示す。R<sup>4</sup>~R<sup>13</sup>は水素原子又は炭素数1~15のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を示し、互いに環を形成していてもよく、その場合には炭素数1~15のヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を示す。R<sup>4</sup>~R<sup>13</sup>は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結

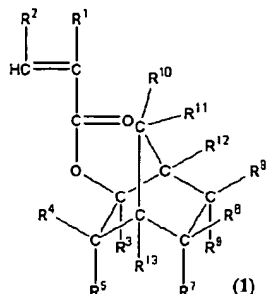
合を形成してもよい。R<sup>14</sup>は炭素数1~15のアルキル基を示す。)

【効果】 高エネルギー線に感応し、感度、解像性、エッチング耐性に優れているため、電子線や遠紫外線による微細加工に有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示されるエステル化合物。

【化1】



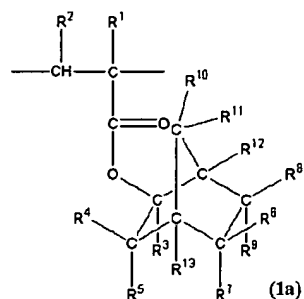
(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、メチル基又はCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R<sup>14</sup>を示す。R<sup>2</sup>は水素原子、メチル基又はCO<sub>2</sub>R<sup>14</sup>を示す。R<sup>3</sup>は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示す。R<sup>4</sup>～R<sup>13</sup>はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を示し、互いに環を形成していてもよく、その場合には炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を示す。またR<sup>4</sup>～R<sup>13</sup>は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合

を形成してもよい。R<sup>14</sup>は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。また、本式により、鏡像体も表す。)

【請求項2】 下記一般式(1a)で示されるエステル化合物を構成単位として含有することを特徴とする重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物。

【化2】

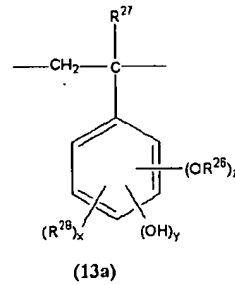
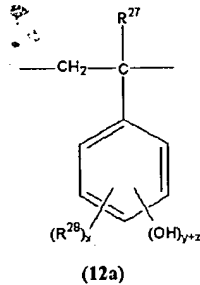
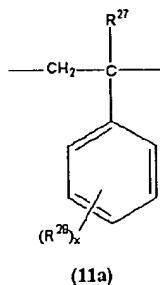
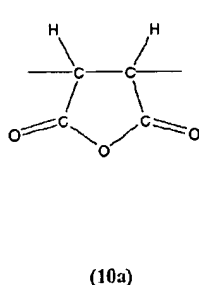
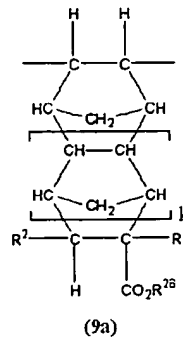
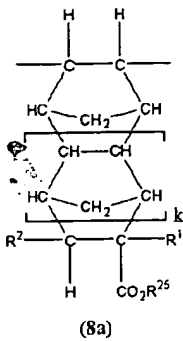
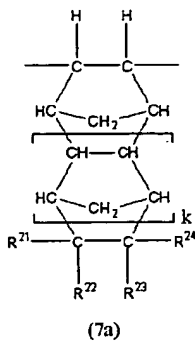
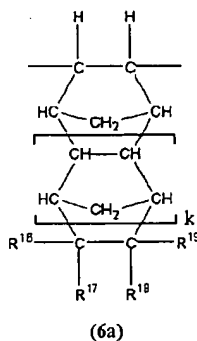
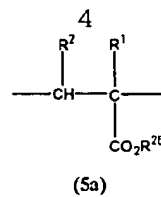
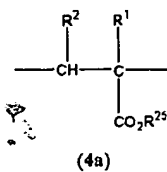
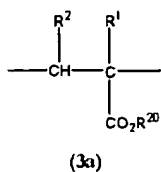
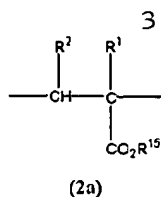
10



(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>13</sup>は上記と同様の意味を示す。また、本式により、鏡像体も表す。)

【請求項3】 更に、下記式(2a)～(13a)で示される繰り返し単位を含有する請求項2記載の高分子化合物。

【化3】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は上記と同様である。 $R^{15}$ は水素原子、炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示す。 $R^{16} \sim R^{19}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{16} \sim R^{19}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{16} \sim R^{19}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 $R^{20}$ は炭素数3～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示す。 $R^{21} \sim R^{24}$ の少なくとも1個は炭素数2～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{21} \sim R^{24}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{21} \sim R^{24}$ の少なくとも1個は炭素数1～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 $R^{25}$ は炭素数7～15の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基\* 50

含有するアルキル基を示す。 $R^{26}$ は酸不安定基を示す。 $R^{27}$ は水素原子又はメチル基を示す。 $R^{28}$ は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $k$ は0又は1である。 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は0～3の整数であり、 $x + y + z \leq 5$ 、 $1 \leq y + z$ を満足する数である。)

【請求項4】 上記一般式(1)のエステル化合物及び炭素-炭素二重結合を含有する別の化合物をラジカル重合、アニオン重合又は配位重合させることを特徴とする高分子化合物の製造方法。

【請求項5】 請求項2又は3に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項6】 請求項2又は3に記載の高分子化合物と高エネルギー線もしくは電子線に感応して酸を発生する化合物と有機溶剤とを含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項7】 請求項5又は6に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトマスクを介して高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、(1) 特定のエステル化合物、(2) この化合物を構成単位として含有し、ベース樹脂としてレジスト材料に配合すると高い感度と良好な解像性と高いエッチング耐性を発揮し、特に超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適なレジスト材料を与える高分子化合物、(3) この高分子化合物の製造方法、(4) この高分子化合物を含有するレジスト材料、及び(5) このレジスト材料を用いたパターン形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、LSIの高集積化と高速化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。中でもKrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光を光源としたフォトリソグラフィーは、0.3μm以下の超微細加工に不可欠な技術としてその実現が切望されている。

【0003】KrFエキシマレーザー用レジスト材料では、実用可能レベルの透過性とエッチング耐性を合わせ持つポリヒドロキシスチレンが事実上の標準ベース樹脂となっている。ArFエキシマレーザー用レジスト材料では、ポリアクリル酸又はポリメタクリル酸の誘導体や脂肪族環状化合物を主鎖に含有する高分子化合物等の材料が検討されている。いずれの場合にも、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ易溶性部位の一部又は全部を適当な酸脱離性基で保護するのをその基本形としており、酸脱離性保護基を種々選択することにより、レジスト材料全体としての性能を調整している。

【0004】酸脱離性保護基の例としては、tert-ブトキシカルボニル(特公平2-27660号公報等記載)、tert-ブチル(特開昭62-115440号公報、J. Photopolym. Sci. Technol. 7[3], 507(1994)等記載)、2-テトラヒドロピラニル(特開平5-80515号、特開平5-88367号公報等記載)、1-エトキシエチル(特開平2-19847号、特開平4-215661号公報等記載)等が挙げられる。しかしながら、パターンルールのより一層の微細化が求められるなか、これらの酸脱離性保護基のいずれもが満足な性能を発揮しているとは言えない。

【0005】即ち、tert-ブトキシカルボニルやtert-ブチルは酸に対する反応性が著しく低く、露光前後での溶解速度差を確保するためには、かなりの量のエネルギー線照射を行って十分量の酸を発生させなければならない。酸発生剤を強酸発生型のものにすれば、酸の発生量が少なくても反応は進行するので、露光量は比較的安く抑えることができる。しかしながら、その場合には空気中の塩基性物質による発生酸の失活の影響が相対的に大きくなり、パターンがT-トップ形状になる等

の問題を引き起こす。一方、2-テトラヒドロピラニルや1-エトキシエチルは、酸に対する反応性が高すぎるために加熱処理を待つことなく露光による酸発生のみで無秩序に脱離反応が進んでしまい、露光-加熱処理・現像間での寸法変化が大きい。更に、カルボン酸の保護基に用いた場合には、アルカリに対する溶解阻止効果が低いために未露光部の溶解速度が高く、現像時に膜減りが起こり、それを防ぐために高置換体を用いると耐熱性が極端に落ちるといった欠点も有する。いずれの場合にも、露光前後での溶解速度差が確保できず、その結果レジスト材料としては極めて低解像のものとなる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、(1) 酸分解性に優れた高分子化合物を与えるエステル化合物、(2) ベース樹脂としてレジスト材料に配合した場合に従来品を大きく上回る感度と解像性とエッチング耐性を実現する高分子化合物、(3) 該高分子化合物の製造方法、(4) 該高分子化合物をベース樹脂として使用したレジスト材料、及び(5) 該レジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

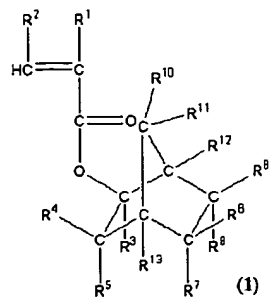
【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、後述する方法によって得られる下記一般式(1)で示される新規エステル化合物が優れた酸分解性を有する高分子化合物の原料として有用であること、この化合物を用いて得られる重量平均分子量1,000~500,000の新規高分子化合物をベース樹脂として用いたレジスト材料が高感度、高解像性及び高エッチング耐性を有すること、そしてこのレジスト材料が精密な微細加工に極めて有効であることを知見した。

【0008】即ち、本発明は下記のエステル化合物を提供する。

【I】下記一般式(1)で示されるエステル化合物。

## 【0009】

## 【化4】



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、メチル基又はCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R<sup>14</sup>を示す。R<sup>2</sup>は水素原子、メチル基又はCO<sub>2</sub>R<sup>14</sup>を示す。R<sup>3</sup>は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のア

7

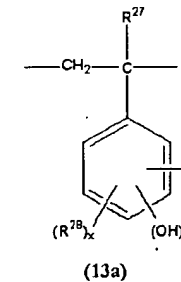
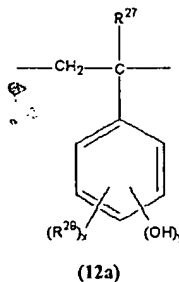
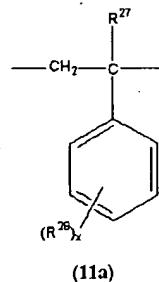
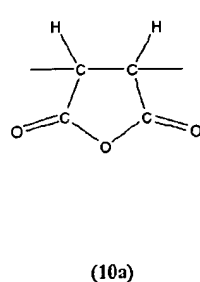
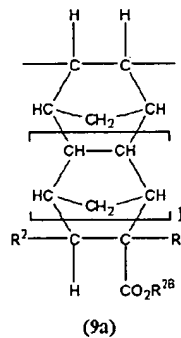
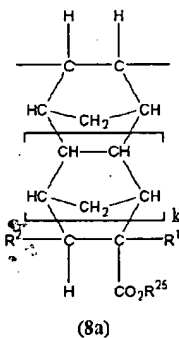
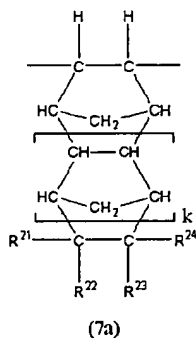
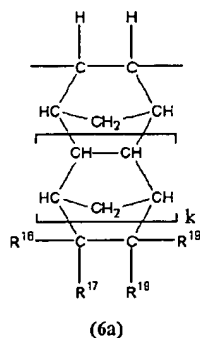
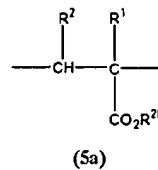
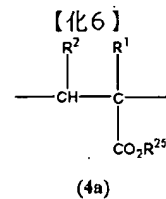
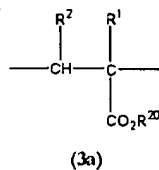
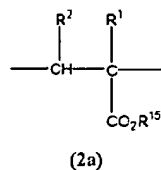
ルキル基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示す。R<sup>4</sup>～R<sup>13</sup>はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を示し、互いに環を形成していてもよく、その場合には炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を示す。またR<sup>4</sup>～R<sup>13</sup>は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい。R<sup>14</sup>は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。また、本式により、鏡像体も表す。）

【0010】また、本発明は下記の高分子化合物を提供する。

【11】下記一般式(1a)で示されるエステル化合物を構成単位として含有することを特徴とする重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物。

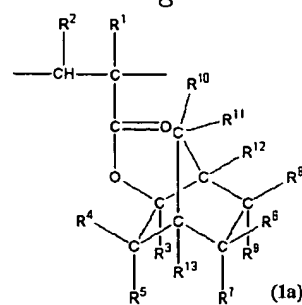
【0011】

【化5】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は上記と同様である。R<sup>15</sup>は水素原子、炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示す。R<sup>16</sup>～R<sup>19</sup>の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素

\*



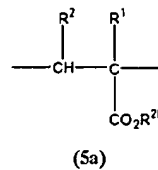
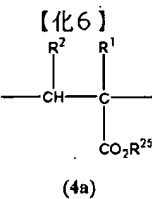
10

(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>13</sup>は上記と同様の意味を示す。また、本式により、鏡像体も表す。)

【0012】【11】更に、下記式(2a)～(13a)で示される繰返し単位を含有する【11】記載の高分子化合物。

【0013】

【化6】



\*

15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 $R^{20}$ は炭素数3～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示す。 $R^{21} \sim R^{24}$ の少なくとも1個は炭素数2～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{21} \sim R^{24}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{21} \sim R^{24}$ の少なくとも1個は炭素数1～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 $R^{25}$ は炭素数7～15の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示す。 $R^{26}$ は酸不安定基を示す。 $R^{27}$ は水素原子又はメチル基を示す。 $R^{28}$ は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $k$ は0又は1である。 $x, y, z$ は0～3の整数であり、 $x + y + z \leq 5$ 、 $1 \leq y + z$ を満足する数である。)

【0014】本発明は下記の高分子化合物の製造方法をも提供する。

【IV】上記一般式(1)のエステル化合物及び炭素-炭素二重結合を含有する別の化合物をラジカル重合、アニオン重合又は配位重合させることを特徴とする高分子化合物の製造方法。

【0015】また、本発明は下記のレジスト材料を提供する。

【V】上記【II】又は【III】に記載された高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【VI】上記【II】又は【III】に記載された高分子化合物と高エネルギー線もしくは電子線に感応して酸を発生する化合物と有機溶剤とを含むことを特徴とするレジスト材料。

【0016】更に、本発明は下記のパターン形成方法を提供する。

【VII】【V】又は【VI】のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトマスクを介して高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0017】上記一般式(1)のエステル化合物乃至式(1a)を構成単位とする高分子化合物では、酸脱離性

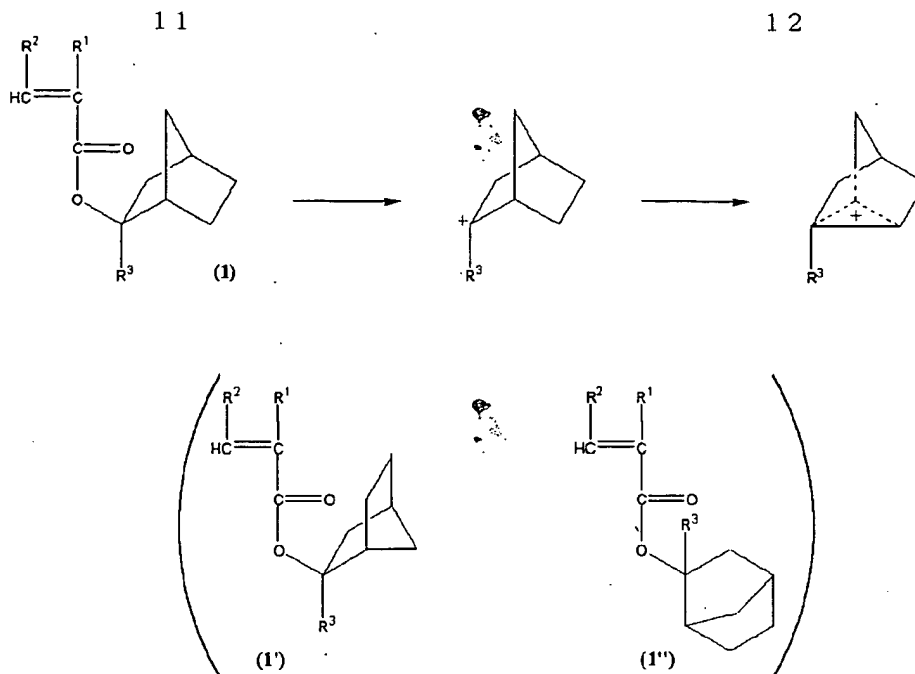
保護基としてexo-型の2-アルキルビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル及びその誘導体を用いており、tert-ブトキシカルボニルやtert-ブチルの酸に対する反応性の低い点、2-テトラヒドロピラニルや1-エトキシエチルの酸に対する反応性の高すぎる点及びアルカリ現像液に対する耐性の弱い点のいずれをも解消している。

【0018】上記一般式(1)のエステル化合物は、広義ではアルキルシクロアルキルエステルに分類される。アルキルシクロアルキルエステルは基本的には三級アルキルエステルであるので、過度の酸分解性やアルカリ現像液易溶性といった欠点は持たず、レジスト材料に用いた際に露光のみで反応が進行してしまったり、現像時に膜減りを起こしたりすることはない。それでいて、tert-ブチルエステル等の単純な三級アルキルエステルよりも酸分解性が高いので、レジスト材料に用いる酸不安定部位としては比較的優れた部類に属すると言える。本発明の上記一般式(1)のエステル化合物乃至式(1a)を構成単位とする高分子化合物では、上記アルキルシクロアルキルエステルの美点を一切損なうことなく、酸分解性を更に大幅に高めることに成功している。その理由は次の通りである。

【0019】三級アルキルエステルの酸性条件下での分解反応はE1機構で進行し、遷移状態におけるカルボカチオンの安定なものほど反応速度が速く、即ち分解性が高い。一般式(1)のexo-型の2-アルキルビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イルエステルにおいては、恐らくは $\sigma$ -関与により下記反応式に示すように非常に安定なカチオンを生じるために、反応の進行が極めて速いのである。なお、これはexo-型の式(1)の化合物に特有な反応であり、異性体であるendo-型の下記式(1')の化合物にはほとんど起こらない。平面構造で記すと同様に見える式(1)と(1')の化合物において、その酸分解反応の速さは全く異なる。従って、式(1)と(1')の化合物、及び立体を考慮しない(1'')で表される化合物は、事実上それぞれ全く別の物質と認識されなければならないのである(湯川康秀編、理論有機化学(反応編)、化学同人、1974年、第8章等記載)。

【0020】

【化7】



【0021】ここで、上記式において、 $R^1 \sim R^{13}$ は上記と同様であるが、 $R^4 \sim R^{13}$ は省略して示す。

【0022】以上の機構より、一般式(1)のexo型の2-アルキルビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イルエステルは、単純な三級アルキルエステルはもとより、アルキルシクロアルキルエステルや立体化学を考慮しない従来型の縮合環含有アルキルシクロアルキルエステルをはるかに凌ぐ酸分解性能を有する。従って、この化合物に由来する高分子化合物をベース樹脂とする本発明のレジスト材料は、後述の実施例で示す通り、従来品に比べて極めて高感度のレジスト材料となるのである。

【0023】なお、一般式(1)の化合物は、あくまで酸分解性の追求の末に至ったものであるが、全く意図しないことに、高反応性以外の利点をも付加的に実現する結果となった。それは、酸脱離性基の脱離部分の疎水性が高いことに起因する大きな極性変化と、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン骨格の持つ極めて高い剛直性である。これらの優れた特性により、本発明のレジスト材料は、上記のように高感度であることに加え、高解像性であり、また、極めて強力なエッチング耐性を有するのである。

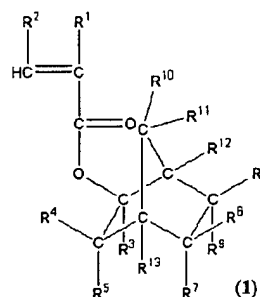
【0024】以上のように、上記一般式(1)のエステル化合物は、酸脱離反応を立体化学の面から詳細に検討して初めて発明に至ったものである。従って本発明は、平面構造でのみ論じられてきた従来の酸脱離性基の改良とは全く思想の異なるものであり、過去の如何なる新規酸脱離性基の提案とも一線を画するのである。

【0025】以下、本発明につき更に詳細に説明する。本発明の新規エステル化合物は、下記一般式(1)で示\*50

\*されるものである。

【0026】

【化8】



【0027】ここで、 $R^1$ は水素原子、メチル基又は $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}^{14}$ を示す。 $R^{14}$ の具体例については後述する。 $R^2$ は水素原子、メチル基又は $\text{CO}_2\text{R}^{14}$ を示す。 $R^3$ は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6~20の置換されていてもよいアリール基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基等を例示でき、置換されていてもよいアリール基として具体的にはフェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アンソリル基、フェナンスリル基、ピレニル基等を例示できる。 $R^4 \sim R^{13}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~15のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を

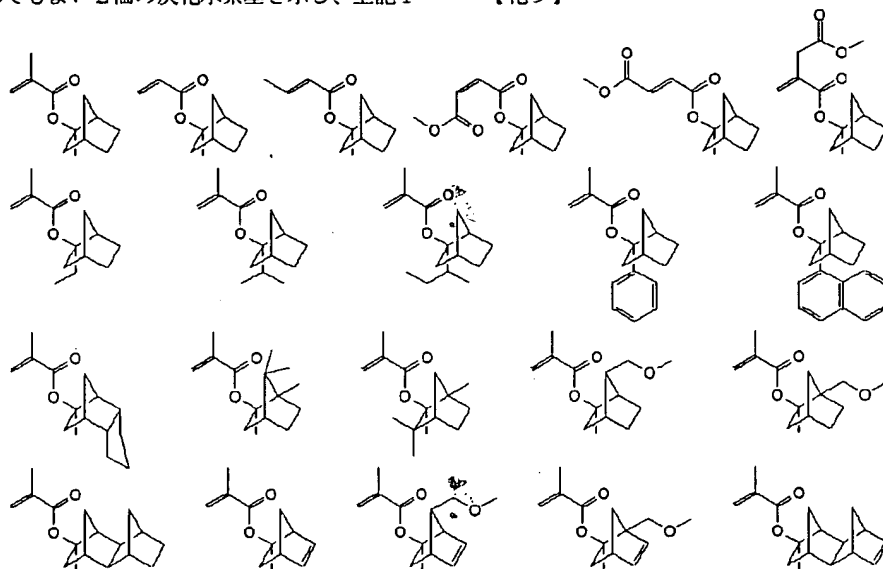
示し、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基等の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等に置換されたものを例示できる。 $R^4 \sim R^{13}$ は互いに環を形成していてもよく（例えば、 $R^4$ と $R^5$ 、 $R^6$ と $R^9$ 、 $R^6$ と $R^9$ 、 $R^7$ と $R^9$ 、 $R^7$ と $R^{13}$ 、 $R^8$ と $R^{12}$ 、 $R^{10}$ と $R^{11}$ 、 $R^{11}$ と $R^{12}$ など）、その場合には炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を示し、上記1\*

\* 価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。また $R^4 \sim R^{13}$ は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい（例えば、 $R^4$ と $R^{13}$ 、 $R^{10}$ と $R^{13}$ 、 $R^6$ と $R^9$ など）。 $R^{14}$ は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、エチルシクロペンチル基、ブチルシクロペンチル基、エチルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、アダマンチル基、エチルアダマンチル基、ブチルアダマンチル基等を例示できる。

【0028】本発明のエステル化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

【0029】

【化9】



【0030】本発明のエステル化合物の製造は、例えば下記工程にて行うことができるが、これに限定されるものではない。

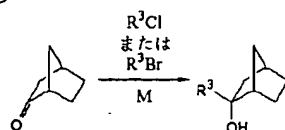
※【0031】

【化10】

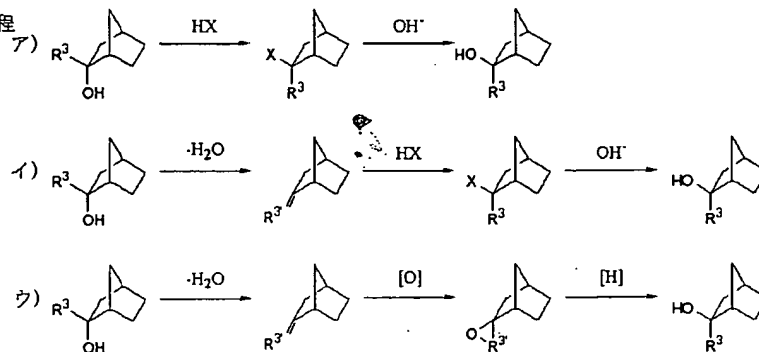
※



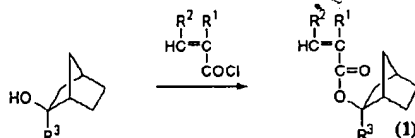
第1工程



第2工程



第3工程



【0032】ここで、 $R^1 \sim R^{13}$ は上記と同様であるが、 $R^4 \sim R^{13}$ は省略して示す。 $R^{13'}$ は $R^3$ の結合位置の炭素から水素原子を1個除いたものである。Mは金属、HXは酸、OHは塩基、[O]は酸化剤、[H]は還元剤をそれぞれ示す。

【0033】第1工程は、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-オン及びその誘導体のカルボニルに対し求核付加反応を行い、endo型アルコールとする段階である。本段階の具体例としては、例えばグリニャール反応、有機リチウム化合物を用いる反応等が挙げられるが、これに限定されるものではない。反応は公知の条件にて容易に進行するが、好ましくはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等の溶媒中、原料のケトン化合物、ハロゲン化アルキル又はハロゲン化アリール、Mの金属としてマグネシウム、リチウム等を混合し、必要に応じて加熱又は冷却等して行うのがよい。

【0034】なお、この段階ではendo型アルコールしか得ることができず、本発明のexo型エステルを与えるexo型アルコールを得るためには、以下の異性化工程が必須となる。

【0035】第2工程は、先の段階で得られたendo型アルコールをexo型アルコールに変換する段階である。本段階の具体例としては、例えば(ア)酸HXを用いた立体的反転を伴う置換反応の後、アルカリ加水分解又はアルカリ加溶媒分解、(イ)脱水、それにより生じたオレフィンへの酸HXの付加の後、アルカリ加水分解又はアルカリ加溶媒分解、(ウ)脱水、それにより生じたオレフィンのエポキシ化の後、エポキシの還元的\*

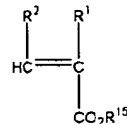
\*開裂等が挙げられるが、これに限定されるものではない。反応は公知の条件にて容易に進行するが、各々の詳細な条件等については省略する。酸HXとしては、具体的には塩化水素酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硫酸等の無機酸、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、クロロ蟻酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、フルオロ酢酸、ジフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸、3,3,3-トリフルオロプロピオン酸等の有機酸等を例示できるが、これに限定されるものではない。塩基OH⁻としては、具体的には水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム等の無機水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸カリウム等の無機炭酸塩、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、リチウムtert-ブトキシド、カリウムtert-ブトキシド等のアルコキシド、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリーn-ブチルアミン、ジメチルアニリン等の有機塩基等を例示できるが、これに限定されるものではない。酸化剤[O]としては、具体的には過蟻酸、過酢酸、トリフルオロ過酢酸、m-クロロ過安息香酸等の過酸、過酸化水素、ジメチルジオキシラン、tert-ブチルヒドロパーオキシド等の過酸化化合物等を例示できるが、これに限定されるものではない。なお上記酸化剤を用いて反応を行う際には、金属塩類を触媒として共存させてもよい。還元剤[H]としては、具体的にはボラン、アルキルボラン、ジアルキルボラン、ジアルキルシラン、トリアルキルシラン、水素化ナトリウム、水素化リチウム、水素化カリ

17

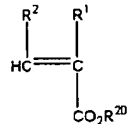
ウム、水素化カルシウム等の金属水素化物、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カルシウム、水素化アルミニウムリチウム、水素化アルミニウムナトリウム等の錯水素化塩、リチウムトリメトキシアルミニウムヒドリド、リチウムジエトキシアルミニウムヒドリド、リチウムトリ-tert-ブトキシアルミニウムヒドリド、RED-AL、ナトリウムトリメトキシボロヒドリド等のアルコキシ錯水素化塩、リチウムトリエチルボロヒドリド、K-Selectride、L-Selectride等のアルキル錯水素化塩等を例示できるが、これに限定されるものではない。

【0036】第3工程は、exo-型アルコールのエステル化である。反応は公知の条件にて容易に進行するが、好ましくは塩化メチレン等の溶媒中、原料のexo-型アルコール、アクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド等のカルボン酸ハライド、トリエチルアミン等の塩基を順次又は同時に加え、必要に応じて冷却する等して行うのがよい。

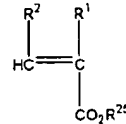
【0037】本発明は、上記一般式(1)のエステル化合物を単量体として得られる下記一般式(1a)の単位を構成単位として含有することを特徴とする重量平均分子量1,000~500,000、好ましくは5,00\*



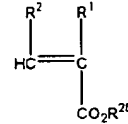
(2)



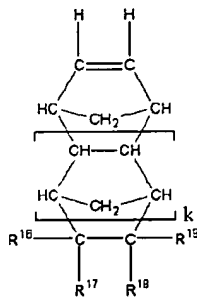
(3)



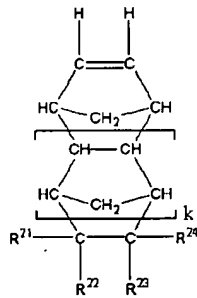
(4)



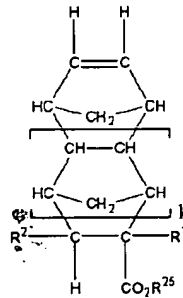
(5)



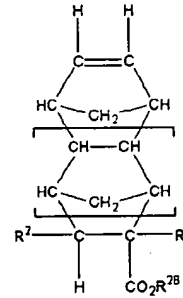
(6)



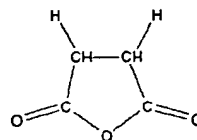
(7)



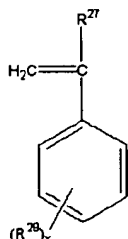
(8)



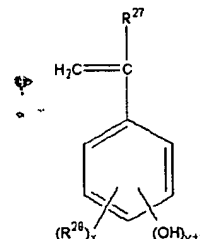
(9)



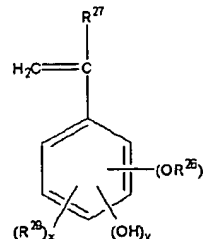
(10)



(11)



(12)



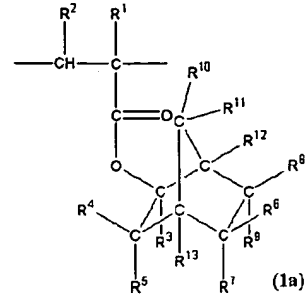
(13)

18

\* 0~100,000の高分子化合物を提供する。

【0038】

【化11】



(式中、 $R^1 \sim R^{13}$ は上記と同様の意味を示す。また、本式により、鏡像体も表す。)

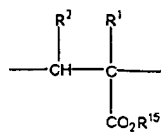
【0039】この場合、本発明の高分子化合物は、下記一般式(2)~(13)を単量体として得られる下記一般式(2a)~(13a)の単位の1種以上を構成単位

として含有することもできる。

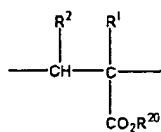
【0040】

【化12】

【0041】

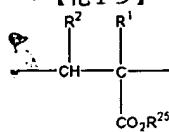


(2a)

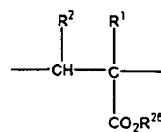


(3a)

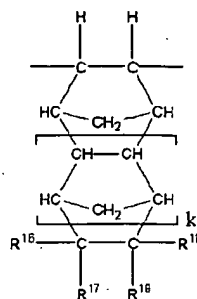
\* \* 【化13】



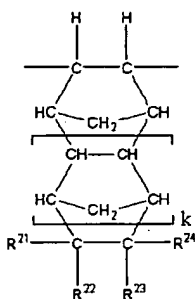
(4a)



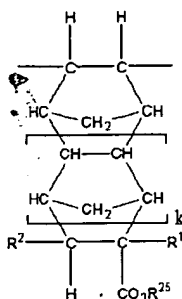
(5a)



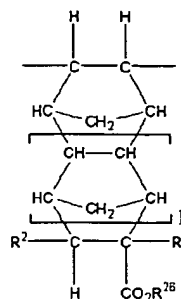
(6a)



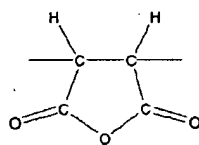
(7a)



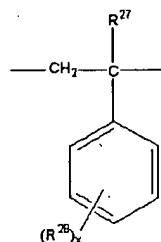
(8a)



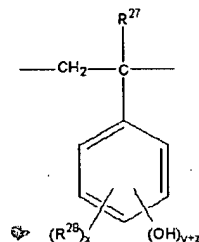
(9a)



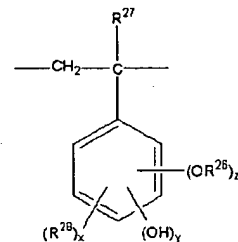
(10a)



(11a)



(12a)



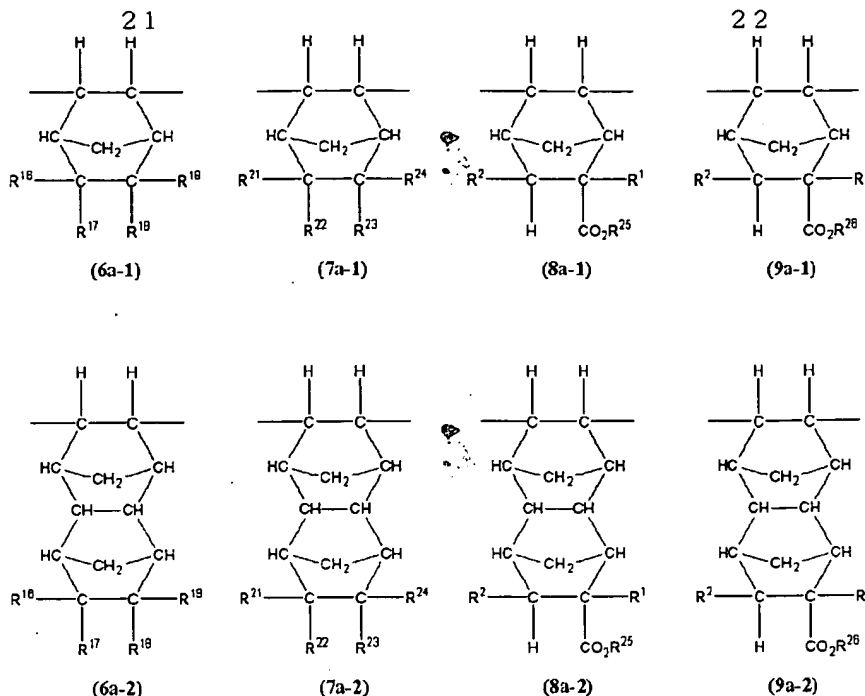
(13a)

【0042】なお、上記式において、kは0又は1であり、従って式(6a)～(9a)は下記式(6a-1)～(9a-2)で表すことができる。

※

30※【0043】

【化14】



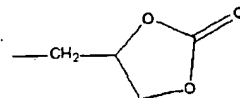
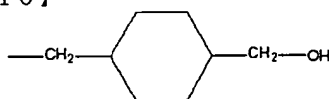
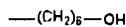
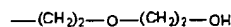
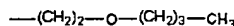
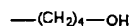
【0044】ここで、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は上記と同様である。R<sup>16</sup>は水素原子又は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示し、具体的にはカルボキシエチル、カルボキシブチル、カルボキシシクロペンチル、カルボキシシクロヘキシル、カルボキシノルボルニル、カルボキシアダマンチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、ヒドロキシシクロペンチル、ヒドロキシシクロヘキシル、ヒドロキシノルボルニル、ヒドロキシアダマンチル等が例示できる。R<sup>16</sup>～R<sup>19</sup>の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基としては、具体的にはカルボキシ、カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシブチル、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、2-カルボキシエトキシカルボニル、4-カルボキシブトキシカルボニル、2-ヒドロキシエトキシカルボニル、4-ヒドロキシブトキシカルボニル、カルボキシシクロペンチルオキシカルボニル、カルボキシシクロヘキシルオキシカルボニル、カルボキシノルボルニルオキシカルボニル、カルボキシアダマンチルオキシカルボニル、ヒドロキシシクロペンチルオキシカルボニル、ヒドロキシシクロヘキシルオキシカルボニル、ヒドロキシノルボルニルオキシカルボニル、ヒドロキシアダマンチルオキシカルボニル等が例示できる。炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基としては、具体的にはR<sup>14</sup>で例示したものと同様のものが例示できる。R<sup>16</sup>～R<sup>19</sup>は互いに環を形成していてもよく、その場合にはR<sup>16</sup>～R<sup>19</sup>の少なくとも1個\*

\*は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基としては、具体的には上記カルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基としては、具体的にはR<sup>14</sup>で例示したものと水素原子を1個除いたもの等を例示できる。

【0045】R<sup>20</sup>は炭素数3～15の-CO<sub>2</sub>-部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、具体的には2-オキソオキソラン-3-イル、4,4-ジメチル-2-オキソオキソラン-3-イル、4-メチル-2-オキソオキソラン-4-イル、2-オキソ-1,3-ジオキソラン-4-イルメチル、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル等を例示できる。R<sup>21</sup>～R<sup>24</sup>の少なくとも1個は炭素数2～15の-CO<sub>2</sub>-部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。炭素数2～15の-CO<sub>2</sub>-部分構造を含有する1価の炭化水素基としては、具体的には2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、4,4-ジメチル-2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、4-メチル-2-オキソオキソラン-4-イルオキシカルボニル、2-オキソ-1,3-ジオキソラン-4-イルメチルオキシカルボニル、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イルオキシカルボニル等を例示できる。炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基としては、具体的にはR<sup>14</sup>で例示したものと同様の

ものが例示できる。 $R^{21} \sim R^{24}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{21} \sim R^{24}$ の少なくとも1個は炭素数1～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基を示す。炭素数1～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する2価の炭化水素基としては、具体的には1-オキソ-2-オキサプロパン-1, 3-ジイル、1, 3-ジオキソ-2-オキサプロパン-1, 3-ジイル、1-オキソ-2-オキサブタン-1, 4-ジイル、1, 3-ジオキソ-2-オキサブタン-1, 4-ジイル等の他、上記 $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基としては、具体的には $R^{14}$ で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。

【0046】 $R^{25}$ は炭素数7～15の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示し、具体的にはノルボルニル、ビスクロ[3.3.1]ノニル、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル、アダマンチル、エチルアダマンチル、ブチルアダマンチル、ノルボルニルメチル、アダマンチルメチル等を例示できる。 $R^{26}$ は酸不安定基を示す。 $R^{27}$ は水素原子又はメチル基を示す。 $R^{28}$ は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的には $R^3$ で例示したものと同様のものが例示できる。 $k$ は0又は1である。 $x, y, z$ は0～3、好ましくは0～2の整数であり、 $x+y+z \leq 5$ 、好ましくは $x+y+z \leq 3$ 、 $1 \leq y+z$ を満足する数である。



【0051】 $R^{29}$ と $R^{30}$ 、 $R^{29}$ と $R^{31}$ 、 $R^{30}$ と $R^{31}$ とは環を形成してもよく、環を形成する場合には $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$ はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

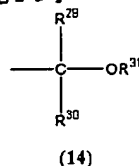
【0052】 $R^{32}$ は炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式(14)で示される基を示す。 $a$ は0～6の整数である。

【0053】また、上記三級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基、1, 1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロヘキシル基等

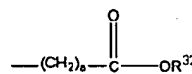
\*【0047】 $R^{26}$ の酸不安定基としては、具体的には下記一般式(14)又は(15)で示される基、炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基等を挙げることができる。

【0048】

【化15】



(14)

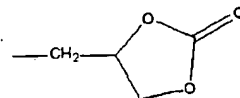
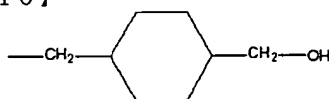


(15)

【0049】式中、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ は水素原子又は炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等を例示できる。 $R^{31}$ は炭素数1～18、好ましくは1～10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等を例示できる。

【0050】

【化16】

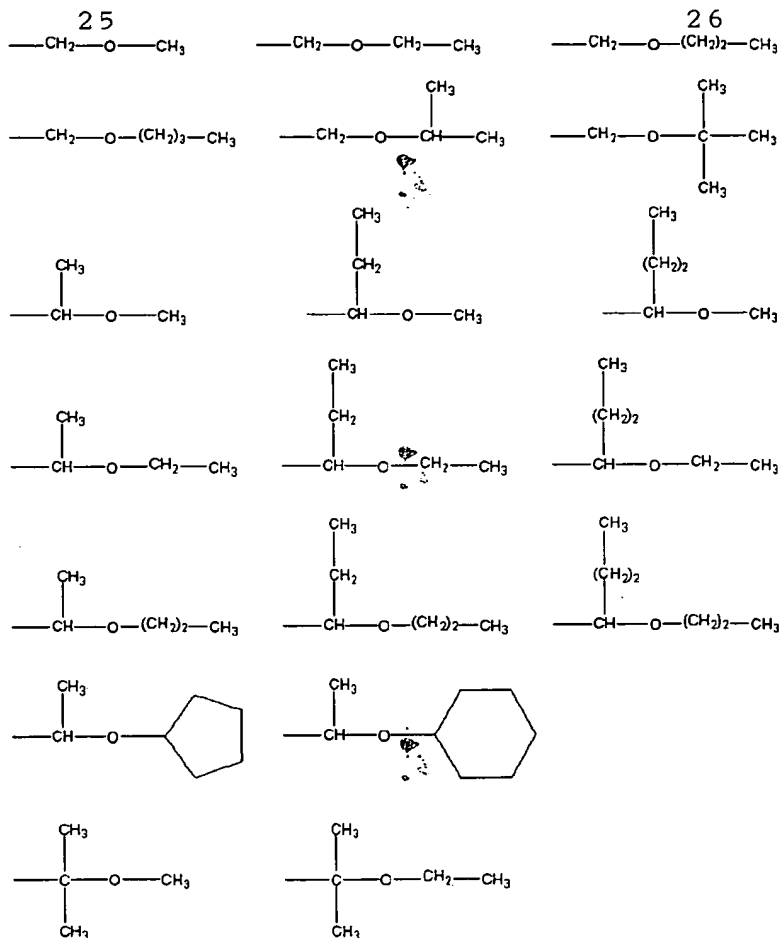


※ンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられる。上記トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等の各アルキル基の炭素数が1～6のものが挙げられる。上記オキソアルキル基としては、3-オキソシクロヘキシル基、2-オキソオキサソ-4-イル基、4-メチル-2-オキソオキサソ-4-イル基等が挙げられる。

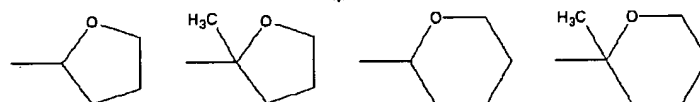
【0054】上記式(14)で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【0055】

【化17】



【0056】上記式(14)で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。



\* 【0057】  
【化18】

【0058】上記式(15)の酸不安定基としては、具体的にはtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0059】本発明の高分子化合物の製造は、上記一般※50

※式(1)のエステル化合物を第1の単量体に、上記一般式(2)~(13)に示される化合物から選ばれる1種以上を第2以降の単量体に用いた共重合反応により行うことができる。

40 【0060】共重合反応においては、各単量体の存在割合を適宜調節することにより、レジスト材料とした時に好ましい性能を発揮できるような高分子化合物とすることができる。

【0061】この場合、本発明の高分子化合物は、

(i) 上記式(1)の単量体

(ii) 上記式(2)~(13)の単量体に加え、更に

(iii) 上記(i)、(ii)以外の炭素-炭素二重結合を含有する単量体、例えば、メタクリル酸メチル、

クロトン酸メチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジ

メチル等の置換アクリル酸エステル類、マレイン酸、フ

マル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、ノルボルネン、ノルボルネン-5-カルボン酸メチル等の置換ノルボルネン類、無水イタコン酸等の不飽和酸無水物、その他の単量体を共重合しても差支えない。

【0062】本発明の高分子化合物は、(I)上記式(1)の単量体に基づく式(1a)の構成単位を0モル%を超え100モル%、好ましくは20~90モル%、より好ましくは30~80モル%含有し、(II)上記式(2)~(13)の単量体に基づく式(2a)~(13a)の構成単位の1種又は2種以上を0モル%以上、100モル%未満、好ましくは1~95モル%、より好ましくは5~90モル%含有し、必要に応じ、(III)上記(iii)の単量体に基づく構成単位の1種又は2種以上を0~80モル%、好ましくは0~70モル%、より好ましくは0~50モル%含有することができる。

【0063】なお、本発明の高分子化合物の重量平均分子量は1,000~500,000、好ましくは3,000~100,000である。この範囲を外れると、エッチング耐性が極端に低下したり、露光前後の溶解速度差が確保できなくなって解像性が低下したりすることがある。

【0064】また、本発明は、上記一般式(1)のエステル化合物及び炭素-炭素二重結合を含有する別の化合物(上記(ii)及び/又は(iii)の単量体)をラジカル重合、アニオン重合又は配位重合させることを特徴とする高分子化合物の製造方法を提供する。

【0065】ラジカル重合反応の反応条件は、(ア)溶剤としてベンゼン等の炭化水素類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エタノール等のアルコール類、又はメチルイソブチルケトン等のケトン類を用い、(イ)重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、又は過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化化合物を用い、(ウ)反応温度を0℃から100℃程度に保ち、(エ)反応時間を0.5時間から48時間程度とするのが好ましいが、この範囲を外れる場合を排除するものではない。

【0066】アニオン重合反応の反応条件は、(ア)溶剤としてベンゼン等の炭化水素類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、又は液体アンモニアを用い、(イ)重合開始剤としてナトリウム、カリウム等の金属、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム等のアルキル金属、ケチル、又はグリニャール反応剤を用い、(ウ)反応温度を-78℃から0℃程度に保ち、(エ)反応時間を0.5時間から48時間程度とし、(オ)停止剤としてメタノール等のプロトン供与性化合物、ヨウ化メチル等のハロゲン化合物、その他求電子性物質を用いるのが好ましいが、この範囲を外れる場合を排除するものではない。

【0067】配位重合の反応条件は、(ア)溶剤として

n-ヘプタン、トルエン等の炭化水素類を用い、(イ)触媒としてチタン等の遷移金属とアルキルアルミニウムからなるチーグラ-ナック触媒、クロム及びニッケル化合物を金属酸化物に担持したフィリップス触媒、タングステン及びレニウム混合触媒に代表されるオレフィン-メタセシス混合触媒等を用い、(ウ)反応温度を0℃から100℃程度に保ち、(エ)反応時間を0.5時間から48時間程度とするのが好ましいが、この範囲を外れる場合を排除するものではない。

【0068】本発明の高分子化合物は、レジスト材料のベースポリマーとして有効であり、本発明は、この高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料を提供する。

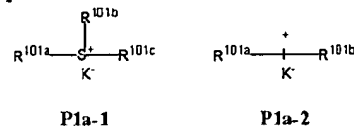
【0069】また、本発明は、この高分子化合物と高エネルギー線もしくは電子線に感応して酸を発生する化合物と有機溶剤とを含むことを特徴とするレジスト材料とすることができる。

【0070】本発明で使用される高エネルギー線もしくは電子線に感応して酸を発生する化合物(以下、酸発生剤という)としては、

- i. 下記一般式(P1a-1)、(P1a-2)又は(P1b)のオニウム塩、
- ii. 下記一般式(P2)のジアゾメタン誘導体、
- iii. 下記一般式(P3)のグリオキシム誘導体、
- iv. 下記一般式(P4)のビススルホン誘導体、
- v. 下記一般式(P5)のN-ヒドロキシミド化合物のスルホン酸エステル、
- vi. β-ケトスルホン酸誘導体、
- vii. ジスルホン誘導体、
- viii. ニトロベンジルスルホネート誘導体、
- ix. スルホン酸エステル誘導体等が挙げられる。

【0071】

【化19】



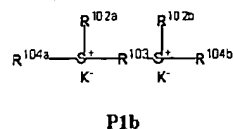
(式中、R<sup>101a</sup>、R<sup>101b</sup>、R<sup>101c</sup>はそれぞれ炭素数1~12の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基又はオキソアルケニル基、炭素数6~20のアリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部がアルコキシ基等によって置換されていてもよい。また、R<sup>101b</sup>とR<sup>101c</sup>とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、R<sup>101b</sup>、R<sup>101c</sup>はそれぞれ炭素数1~6のアルキレン基を示す。K<sup>+</sup>は非求核性対向イオンを表す。)

【0072】上記R<sup>101a</sup>、R<sup>101b</sup>、R<sup>101c</sup>は互いに同一であっても異なってもよく、具体的にはアルキル基

として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基等が挙げられ、2-オキソプロピル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリーロキソアルキル基としては、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。K<sup>-</sup>の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0073】

【化20】

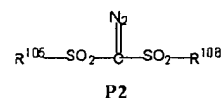


(式中、R<sup>102a</sup>、R<sup>102b</sup>はそれぞれ炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R<sup>103</sup>は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。R<sup>104a</sup>、R<sup>104b</sup>はそれぞれ炭素数3~7の2-オキソアルキル基を示す。K<sup>-</sup>は非求核性対向イオンを表す。)

【0074】上記R<sup>102a</sup>、R<sup>102b</sup>として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。R<sup>103</sup>としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロペンチレン基、1, 4-シクロオクチレン基、1, 4-シクロヘキサジメチレン基等が挙げられる。R<sup>104a</sup>、R<sup>104b</sup>としては、2-オキソプロピル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソシクロヘプチル基等が挙げられる。K<sup>-</sup>は式(P1a-1)及び(P1a-2)で説明したものと同様のものを挙げることができる。

【0075】

【化21】



(式中、R<sup>105</sup>、R<sup>106</sup>は炭素数1~12の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。)

【0076】R<sup>105</sup>、R<sup>106</sup>のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基等が挙げられる。

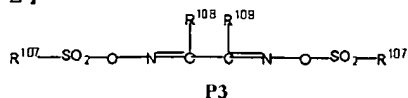


31

ニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0077】

【化22】

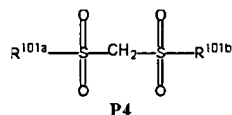


(式中、 $R^{107}$ 、 $R^{108}$ 、 $R^{109}$ は炭素数1~12の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。 $R^{108}$ 、 $R^{109}$ は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 $R^{108}$ 、 $R^{109}$ はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状、分岐状のアルキレン基を示す。)

【0078】 $R^{107}$ 、 $R^{108}$ 、 $R^{109}$ のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 $R^{108}$ 、 $R^{109}$ のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0079】

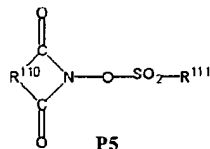
【化23】



(式中、 $R^{101a}$ 、 $R^{101b}$ は上記と同じである。)

【0080】

【化24】



(式中、 $R^{110}$ は炭素数6~10のアリーレン基、炭素数1~6のアルキレン基又は炭素数2~6のアルケニレン基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルコキシ基、ニトロ基、アセチル基、又はフェニル基で置換されていてもよい。 $R^{111}$ は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は置換のアルキル基、アルケニル基又はアルコキシアルキル基、フェニル基、又はナフチル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1~4のアルキル基又はアルコキシ基、炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基、炭素数3~5のヘテ

32

ロ芳香族基；又は塩素原子、フッ素原子で置換されていてもよい。)

【0081】ここで、 $R^{110}$ のアリーレン基としては、1, 2-フェニレン基、1, 8-ナフチレン基等が、アルキレン基としては、メチレン基、1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基、1-フェニル-1, 2-エチレン基、ノルボルナン-2, 3-ジイル基等が、アルケニレン基としては、1, 2-ビニレン基、1-フェニル-1, 2-ビニレン基、5-ノルボルナン-2, 3-ジイル基等が挙げられる。 $R^{111}$ のアルキル基としては、 $R^{101a}$ ~ $R^{101c}$ と同様のものが、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプレニル基、1-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、ジメチルアリル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基等が、アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエチル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

【0082】なお、更に置換されていてもよい炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等が、炭素数1~4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基等が、炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、トリル基、p-tert-ブトキシフェニル基、p-アセチルフェニル基、p-ニトロフェニル基等が、炭素数3~5のヘテロ芳香族基としては、ピリジル基、フリル基等が挙げられる。

【0083】具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスル

ルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボルニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキソシクロペンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジフェニル

グリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(メタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(トリフルオロメタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(tert-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(パーフルオロオクタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(シクロヘキサンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(ベンゼンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-フルオロベンゼンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(キシレンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(カンファースルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、ビスメチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビス-p-トルエンスルホニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等の $\beta$ -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2, 6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1, 2, 3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスル

ホン酸エステル、N-ヒドロキシルスクシンイミド1-ペン  
 タンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシルスクシンイ  
 ミド1-オクタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ  
 スクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-  
 ヒドロキシルスクシンイミドp-メトキシベンゼンスル  
 ホン酸エステル、N-ヒドロキシルスクシンイミド2-クロ  
 ロエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシルスクシ  
 イミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ  
 スクシンイミド-2, 4, 6-トリメチルベンゼンスル  
 ホン酸エステル、N-ヒドロキシルスクシンイミド1-ナフ  
 タレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシルスクシンイ  
 ミド2-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキ  
 シー2-フェニルスクシンイミドメタンスルホン酸エス  
 テル、N-ヒドロキシマレイミドメタンスルホン酸エス  
 テル、N-ヒドロキシマレイミドエタンスルホン酸エス  
 テル、N-ヒドロキシ-2-フェニルマレイミドメタン  
 スルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドメ  
 タンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミ  
 ドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタル  
 イミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタ  
 ルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ  
 フタルイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、  
 N-ヒドロキシフタルイミドp-トルエンスルホン酸エ  
 ステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン  
 酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼン  
 スルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン  
 -2, 3-ジカルボキシイミドメタンスルホン酸エス  
 テル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカ  
 ルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エス  
 テル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカ  
 ルボキシイミドp-トルエンスルホン酸エステル等のN  
 -ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体  
 等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリ  
 フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸  
 (p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホ  
 ニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-  
 tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエ  
 ンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエ  
 ンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェ  
 ニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p  
 -tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、トリフ  
 ルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリ  
 フルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2  
 -オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロ  
 メタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキ  
 ソシクロヘキシル)スルホニウム、1, 2'-ナフチル  
 カルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフ  
 レート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジア  
 ゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメ  
 タン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、

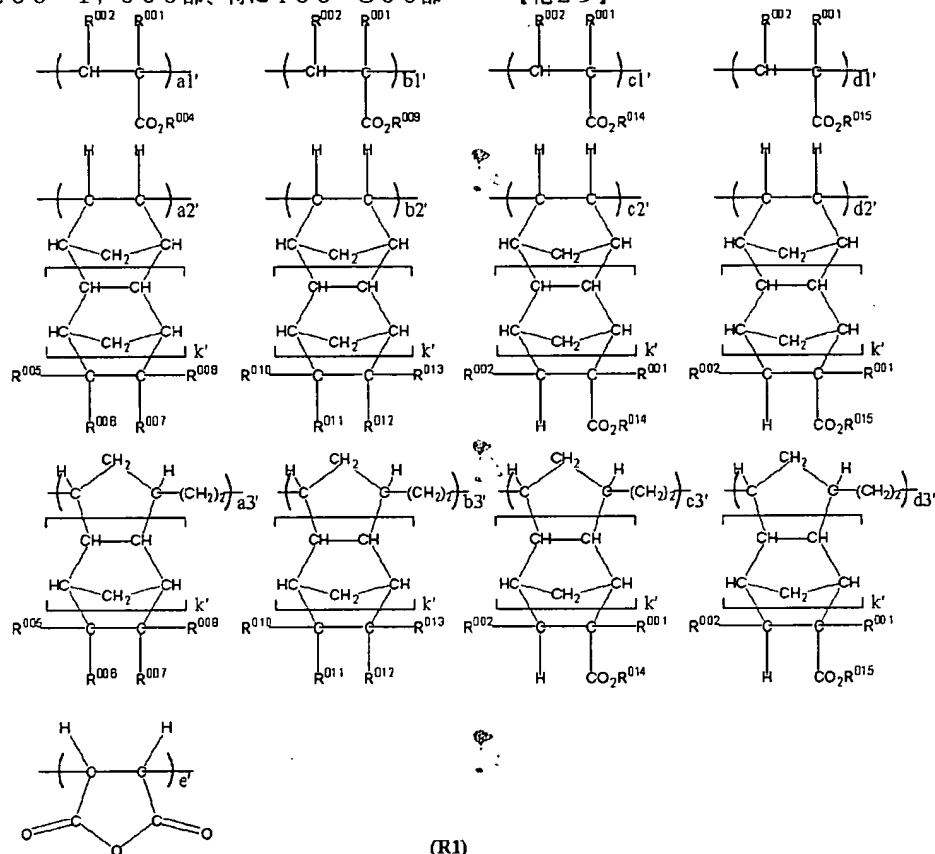
ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イ  
 ソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブ  
 チルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルス  
 ルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニ  
 ル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニ  
 ル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O-  
 (p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシ  
 ム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチ  
 ルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチル  
 スルホニルメタン等のビススルホン誘導体、N-ヒドロ  
 キシルスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒ  
 ドロキシルスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸  
 エステル、N-ヒドロキシルスクシンイミド1-プロパン  
 スルホン酸エステル、N-ヒドロキシルスクシンイミド2  
 -プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシルスクシ  
 イミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロ  
 キシルスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、  
 N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エス  
 テル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸  
 エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸  
 エステル誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発  
 生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせることで用  
 いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジ  
 アゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定波低減  
 効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロ  
 ファイルの微調整を行うことが可能である。

【0084】酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部  
 (重量部、以下同様)に対して好ましくは0.1~15  
 部、より好ましくは0.5~8部である。0.1部より  
 少ないと感度が悪い場合があり、15部より多いとアル  
 カリ溶解速度が低下することによってレジスト材料の解  
 像性が低下する場合があり、低分子成分が過剰となるた  
 めに耐熱性が低下する場合がある。

【0085】本発明で使用される有機溶剤としては、ベ  
 ース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能な有  
 機溶剤であればいずれでもよい。このような有機溶剤と  
 しては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-ア  
 ミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3  
 -メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2  
 -プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等の  
 アルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテ  
 ル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレ  
 ングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコール  
 モノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエ  
 ーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエ  
 ーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルア  
 セテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルア  
 セテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチ  
 ル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプ  
 ロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン

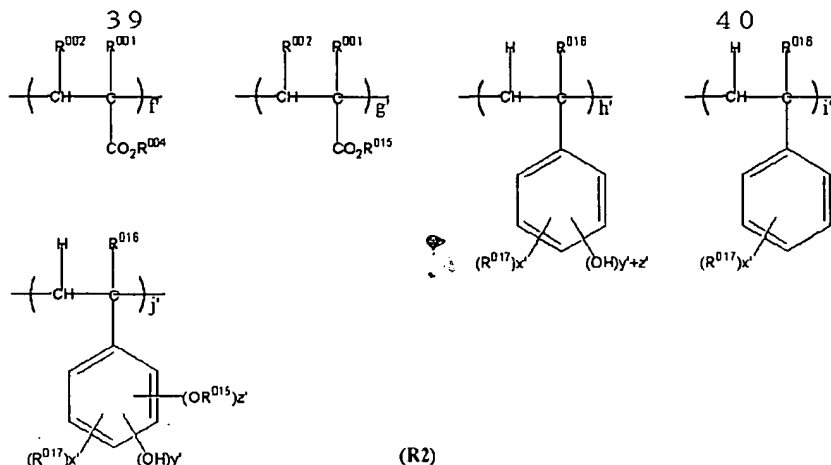
酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールその他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0086】有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100部に対して200～1,000部、特に400～800部\*



(2<sup>1</sup>)

特開2000-336121



(R2)

(式中、R<sup>001</sup>は水素原子、メチル基又はCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R<sup>003</sup>を示す。R<sup>002</sup>は水素原子、メチル基又はCO<sub>2</sub>R<sup>003</sup>を示す。R<sup>003</sup>は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R<sup>004</sup>は水素原子又は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示す。R<sup>005</sup>～R<sup>008</sup>の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R<sup>005</sup>～R<sup>008</sup>は互いに環を形成していてもよく、その場合にはR<sup>005</sup>～R<sup>008</sup>の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基を示す。R<sup>009</sup>は炭素数3～15の-CO<sub>2</sub>-部分構造を含有する1価の炭化水素基を示す。R<sup>010</sup>～R<sup>013</sup>の少なくとも1個は炭素数2～15の-CO<sub>2</sub>-部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R<sup>010</sup>～R<sup>013</sup>は互いに環を形成していてもよく、その場合にはR<sup>010</sup>～R<sup>013</sup>の少なくとも1個は炭素数1～15の-CO<sub>2</sub>-部分構造を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。R<sup>014</sup>は炭素数7～15の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示す。R<sup>015</sup>は酸不安定基を示す。R<sup>016</sup>は水素原子又はメチル基を示す。R<sup>017</sup>は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。k'は0又は1である。a1'、a2'、a3'、b1'、b2'、b3'、c1'、c2'、c3'、d1'、d2'、d3'、e'は0以上1未満の数であり、a1'+a2'+a3'+b1'+b2'+b3'+c1'+c2'+c3'+d1'+d2'+d3'+e'=1を満足する。f'、g'、h'、i'、j'は0以上1未満の数であり、f'+g'+h'+

\* i' + j' = 1を満足する。)

【0091】なお、それぞれの基の具体例については、R<sup>1</sup>～R<sup>28</sup>で説明したものと同様である。

【0092】本発明の高分子化合物とは別の高分子化合物の配合比率は、10:90～90:10、特に20:80～80:20の重量比の範囲内にあることが好ましい。本発明の高分子化合物の配合比がこれより少ないと、レジスト材料として好ましい性能が得られないことがある。上記の配合比率を適宜変えることにより、レジスト材料の性能を調整することができる。

【0093】なお、上記高分子化合物は1種に限らず2種以上を添加することができる。複数種の高分子化合物を用いることにより、レジスト材料の性能を調整することができる。

【0094】本発明のレジスト材料には、更に溶解制御剤を添加することができる。溶解制御剤としては、平均分子量が100～1,000、好ましくは150～800で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0～100モル%の割合で又は分子内にカルボキシ基を有する化合物の該カルボキシ基の水素原子を酸不安定基により全体として平均80～100モル%の割合で置換した化合物を配合する。

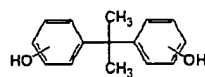
【0095】なお、フェノール性水酸基又はカルボキシ基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でフェノール性水酸基又はカルボキシ基全体の0モル%以上、好ましくは30モル%以上であり、その上限は100モル%、より好ましくは80モル%である。

【0096】この場合、かかるフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物又はカルボキシ基を有する化合物としては、下記式(D1)～(D14)で示されるものが好ましい。

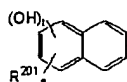
【0097】

【化27】

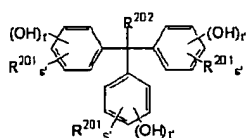
41



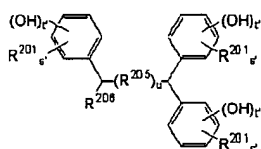
D1



D3

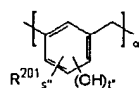


D5

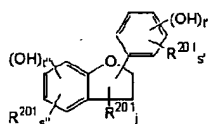


D7

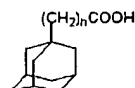
【0098】



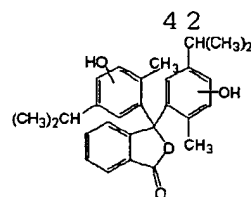
D9



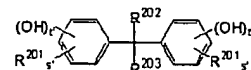
D11



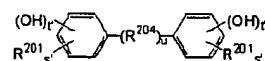
D13



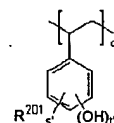
D2



D4

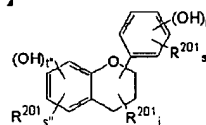


D6

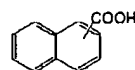


D8

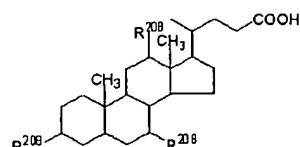
\* \* \* 【化28】



D10



D12



D14

(但し、式中 $R^{201}$ 、 $R^{202}$ はそれぞれ水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 $R^{203}$ は水素原子、又は炭素数1～8の

※直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、或いは $-(R^{207})_hCOOH$ を示す。 $R^{204}$ は $-(CH_2)_i$   $-(i=2\sim 10)$ 、炭素数6～10のアリーレン基、

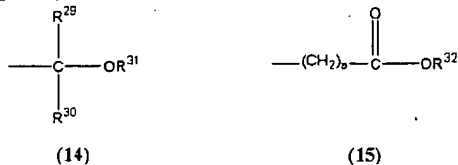
カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。R<sup>205</sup>は炭素数1~10のアルキレン基、炭素数6~10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。R<sup>206</sup>は水素原子、炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、又はそれぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。R<sup>207</sup>は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R<sup>208</sup>は水素原子又は水酸基を示す。jは0~5の整数である。u、hは0又は1である。s、t、s'、t'、s''、t''はそれぞれs+t=8、s'+t'=5、s''+t''=4を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。αは式(D8)、(D9)の化合物の分子量を100~1,000とする数である。)

【0099】上記式中R<sup>201</sup>、R<sup>202</sup>としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、R<sup>203</sup>としては、例えばR<sup>201</sup>、R<sup>202</sup>と同様なもの、或いは-COOH、-CH<sub>2</sub>COOH、R<sup>204</sup>としては、例えばエチレン基、フェニレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子等、R<sup>205</sup>としては、例えばメチレン基、或いはR<sup>204</sup>と同様なもの、R<sup>206</sup>としては例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0100】ここで、溶解制御剤の酸不安定基としては、下記一般式(14)で示される基、下記一般式(15)で示される基、炭素数4~20の三級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等が挙げられる。

【0101】

【化29】



(式中、R<sup>29</sup>、R<sup>30</sup>は水素原子又は炭素数1~18の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R<sup>31</sup>は炭素数1~18のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示す。R<sup>29</sup>とR<sup>30</sup>、R<sup>29</sup>とR<sup>31</sup>、R<sup>30</sup>とR<sup>31</sup>とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR<sup>29</sup>、R<sup>30</sup>、R<sup>31</sup>はそれぞれ炭素数1~18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R<sup>32</sup>は炭素数4~20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は上記一般式(14)で示される基を示す。また、aは0

~6の整数である。)

【0102】上記溶解制御剤の配合量は、ベース樹脂100部に対し、0~50部、好ましくは5~50部、より好ましくは10~30部であり、単独又は2種以上を混合して使用できる。配合量が5部に満たないと解像性の向上がない場合があり、50部を超えるとパターン膜減りが生じ、解像度が低下する場合がある。

【0103】なお、上記のような溶解制御剤は、フェノール性水酸基又はカルボキシ基を有する化合物に対し、有機化学的処方を用いて酸不安定基を導入することにより合成される。

【0104】更に、本発明のレジスト材料には、塩基性化合物を配合することができる。

【0105】塩基性化合物としては、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適している。塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

【0106】このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0107】具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジsec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N、N-ジメチルメチレンジアミン、N、N-ジメチルエチレンジアミン、N、N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリsec-ブチルア

ミン、トリベンチルアミン、トリシクロベンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N' -テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0108】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトリエチン等）、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビリジン誘導体（例えばビリジン、メチルビリジン、エチルビリジン、プロピルビリジン、ブチルビリジン、4-(1-ブチルベンチル)ビリジン、ジメチルビリジン、トリメチルビリジン、トリエチルビリジン、フェニルビリジン、3-メチル-2-フェニルビリジン、4-tert-ブチルビリジン、ジフェニルビリジン、ベンジルビリジン、メトキシビリジン、ブトキシビリジン、ジメトキシビリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノビリジン、1-メチル-4-フェニルビリジン、2-(1-エチルプロピル)ビリジン、アミノビリジン、ジメチルアミノビリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ビペリジン誘導体、ビペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘

導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、アテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

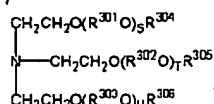
【0109】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン）等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3-ビリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ビリジニウム等が例示され、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシビリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ビリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ビペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ビペラジン、ビペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ビペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシピロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トリプロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイイミド等が例示される。更に、下記一般式(B1)及び(B2)で示される塩基性化合物を配合することもできる。

【0110】

【化30】

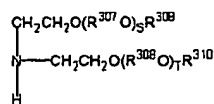


47



B1

48



B2

(式中、 $\text{R}^{301}$ 、 $\text{R}^{302}$ 、 $\text{R}^{303}$ 、 $\text{R}^{307}$ 、 $\text{R}^{308}$ はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭素数1~20のアルキレン基、 $\text{R}^{304}$ 、 $\text{R}^{305}$ 、 $\text{R}^{306}$ 、 $\text{R}^{309}$ 、 $\text{R}^{310}$ は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、 $\text{R}^{304}$ と $\text{R}^{305}$ 、 $\text{R}^{304}$ と $\text{R}^{306}$ 、 $\text{R}^{305}$ と $\text{R}^{307}$ 、 $\text{R}^{304}$ と $\text{R}^{305}$ と $\text{R}^{306}$ 、 $\text{R}^{309}$ と $\text{R}^{310}$ はそれぞれ結合して環を形成してもよい。S、T、Uはそれぞれ0~20の整数である。但し、S、T、U=0のとき、 $\text{R}^{304}$ 、 $\text{R}^{305}$ 、 $\text{R}^{306}$ 、 $\text{R}^{309}$ 、 $\text{R}^{310}$ は水素原子を含まない。)

【0111】ここで、 $\text{R}^{301}$ 、 $\text{R}^{302}$ 、 $\text{R}^{303}$ 、 $\text{R}^{307}$ 、 $\text{R}^{308}$ のアルキレン基としては、炭素数1~20、好ましくは1~10、更に好ましくは1~8のものであり、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、n-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0112】また、 $\text{R}^{304}$ 、 $\text{R}^{305}$ 、 $\text{R}^{306}$ 、 $\text{R}^{309}$ 、 $\text{R}^{310}$ のアルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~8、更に好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってよい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0113】更に、 $\text{R}^{304}$ と $\text{R}^{305}$ 、 $\text{R}^{304}$ と $\text{R}^{306}$ 、 $\text{R}^{305}$ と $\text{R}^{306}$ 、 $\text{R}^{304}$ と $\text{R}^{305}$ と $\text{R}^{306}$ 、 $\text{R}^{309}$ と $\text{R}^{310}$ が環を形成する場合、その環の炭素数は1~20、より好ましくは1~8、更に好ましくは1~6であり、またこれらの環は炭素数1~6、特に1~4のアルキル基が分岐していてもよい。

【0114】S、T、Uはそれぞれ0~20の整数であり、より好ましくは1~10、更に好ましくは1~8の整数である。

【0115】上記(B1)、(B2)の化合物として具体的には、トリス〔2-(メトキシメトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(2-(メトキシエトキシ)メトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(2-(メトキシエトキシ)エチル)アミン〕、トリス〔2-(1-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(1-エトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(1-エトキシ\*

\*シプロボキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ)エチル〕アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサー-1, 10-ジアザビシクロ〔8. 8. 8〕ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサー-1, 10-ジアザビシクロ〔8. 5. 5〕エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサー-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6等が挙げられる。特に第三級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ビリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス〔2-(メトキシメトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(2-(メトキシエトキシ)エチル)アミン〕、トリス〔2-(2-(メトキシエトキシ)メチル)エチル〕アミン、1-アザ-15-クラウン-5等が好ましい。

【0116】上記塩基性化合物の配合量は、酸発生剤1部に対して0.001~10部、好ましくは0.01~1部である。配合量が0.001部未満であると添加剤としての効果が十分に得られない場合があり、10部を超えると解像度や感度が低下する場合がある。

【0117】更に、本発明のレジスト材料には、分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物を配合することができる。

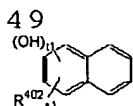
【0118】分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物としては、例えば下記I群及びII群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を使用することができるが、これらに限定されるものではない。本成分の配合により、レジストのPED安定性が向上し、窒化膜基板上でのエッジラフネスが改善されるのである。

【I群】下記一般式(A1)~(A10)で示される化合物のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部を $-\text{R}^{401}-\text{COOH}$  ( $\text{R}^{401}$ は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基)により置換してなり、かつ分子中のフェノール性水酸基(C)と $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基(D)とのモル比率が $\text{C}/(\text{C}+\text{D})=0.1\sim1.0$ である化合物。

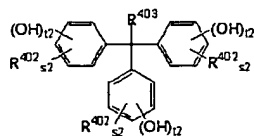
【II群】下記一般式(A11)~(A15)で示される化合物。

【0119】

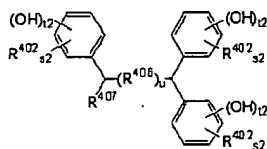
【化31】



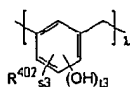
A1



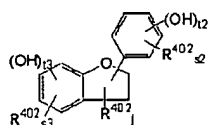
A3



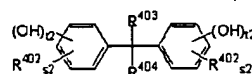
A5



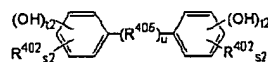
A7



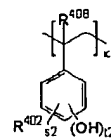
A9



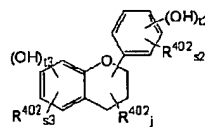
A2



A4



A6



A8



A10

(但し、式中 $R^{408}$ は水素原子又はメチル基を示す。 $R^{402}$ 、 $R^{403}$ はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 $R^{404}$ は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、或いは $-(R^{409})_h-COOR'$ 基( $R'$ は水素原子又は $-R^{409}-COOH$ )を示す。 $R^{405}$ は $-(CH_2)_i-$ ( $i=2\sim 10$ )、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 $R^{406}$ は炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 $R^{407}$ は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。 $R^{409}$ は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基\*

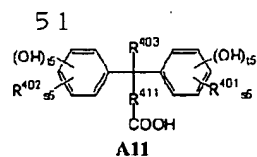
\*を示す。 $R^{410}$ は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基又は $-R^{411}-COOH$ 基を示す。 $R^{411}$ は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 $j$ は0～5の整数である。 $u$ 、 $h$ は0又は1である。 $s1$ 、 $t1$ 、 $s2$ 、 $t2$ 、 $s3$ 、 $t3$ 、 $s4$ 、 $t4$ はそれぞれ $s1+t1=8$ 、 $s2+t2=5$ 、 $s3+t3=4$ 、 $s4+t4=6$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。 $\kappa$ は式(A6)の化合物を重量平均分子量1,000～5,000とする数である。 $\lambda$ は式(A7)の化合物を重量平均分子量1,000～10,000とする数である。)

【0120】

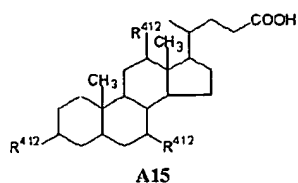
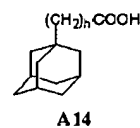
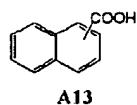
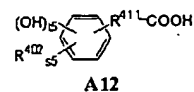
【化32】

(27)

特開2000-336121



52



( $R^{402}$ 、 $R^{403}$ 、 $R^{411}$ は上記と同様の意味を示す。 $R^{412}$ は水素原子又は水酸基を示す。 $s_5$ 、 $t_5$ は、 $s_5 \geq 0$ 、 $t_5 \geq 0$ で、 $s_5 + t_5 = 5$ を満足する数である。 $h'$ は0又は1である。)

【0121】本成分として、具体的には下記一般式A I \*

\*-1~14及びA I I-1~10で示される化合物を挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

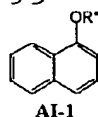
【0122】

【化33】

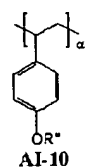
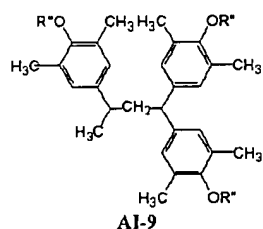
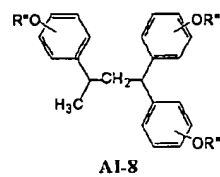
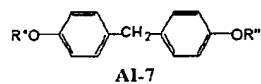
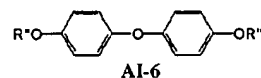
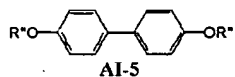
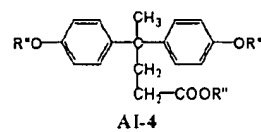
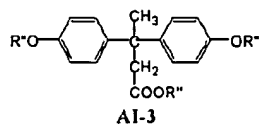
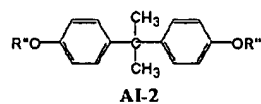
(28)

特開2000-336121

53

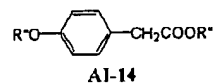
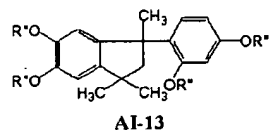
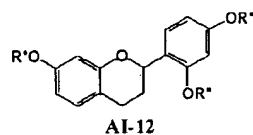
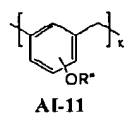


54



【0123】

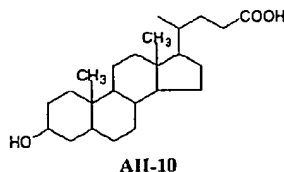
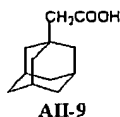
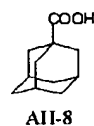
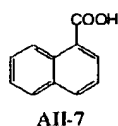
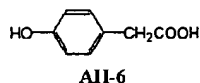
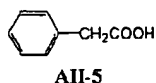
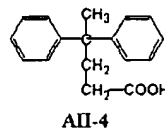
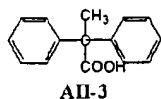
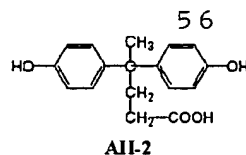
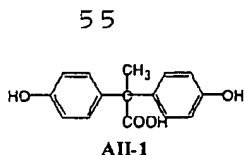
\* 30 \* 【化34】



(R' ' は水素原子又はCH<sub>2</sub>COOH基を示し、各化合物においてR' ' の10~100モル%はCH<sub>2</sub>COOH基である。α、κは上記と同様の意味を示す。) ※

※【0124】

【化35】



【0125】なお、上記分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

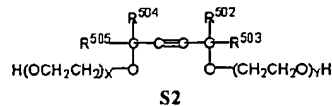
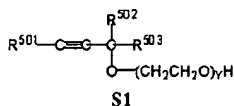
【0126】上記分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物の添加量は、ベース樹脂100部に対して0～5部、好ましくは0.1～5部、より好ましくは0.1～3部、更に好ましくは0.1～2部である。5部より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

\* 【0127】更に、本発明のレジスト材料には、添加剤としてアセチレンアルコール誘導体を配合することができる。これにより保存安定性を向上させることができる。

【0128】アセチレンアルコール誘導体としては、下記一般式(S1)、(S2)で示されるものを好適に使用することができる。

【0129】

【化36】



(式中、 $\text{R}^{501}$ 、 $\text{R}^{502}$ 、 $\text{R}^{503}$ 、 $\text{R}^{504}$ 、 $\text{R}^{505}$ はそれぞれ水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、X、Yは0又は正数を示し、下記値を満足する。 $0 \leq X \leq 30$ 、 $0 \leq Y \leq 30$ 、 $0 \leq X + Y \leq 40$ である。)

【0130】アセチレンアルコール誘導体として好ましくは、サーフィノール61、サーフィノール82、サーフィノール104、サーフィノール104E、サーフィノール104H、サーフィノール104A、サーフィノールTG、サーフィノールPC、サーフィノール44

※0、サーフィノール465、サーフィノール485 (Air Products and Chemicals Inc. 製)、サーフィノールE1004 (日信化学工業(株) 製) 等が挙げられる。

【0131】上記アセチレンアルコール誘導体の添加量は、レジスト組成物100重量%中0.01～2重量%、より好ましくは0.02～1重量%である。0.01重量%より少ないと塗布性及び保存安定性の改善効果が十分に得られない場合があり、2重量%より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0132】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0133】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキシド、パーフルオロアルキルEO付加物、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」（いずれも住友スリーエム（株）製）、サーフロン「S-141」、「S-145」（いずれも旭硝子（株）製）、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（いずれもダイキン工業（株）製）、メガファック「F-8151」（大日本インキ工業（株）製）、「X-70-092」、「X-70-093」（いずれも信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」（住友スリーエム（株）製）、「X-70-093」（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

【0134】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基板上にスピニング等の手法で膜厚が0.5~2.0 $\mu$ mとなるように塗布し、これをホットプレート上で60~150℃、1~10分間、好ましくは80~120℃、1~5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜にかざし、遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1~200mJ/cm<sup>2</sup>程度、好ましくは10~100mJ/cm<sup>2</sup>程度となるように照射した後、ホットプレート上で60~150℃、1~5分間、好ましくは80~120℃、1~3分間ポストエクスポージャー（PEB）する。更に、0.1~5%、好ましくは2~3%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1~3分間、好ましくは0.5~2分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも248~193nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0135】

【発明の効果】本発明の高分子化合物をベース樹脂としたレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、感度、解像性、エッチング耐性に優れているため、電子線や遠紫

外線による微細加工に有用である。特にArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいため、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成することができるという特徴を有する。

【0136】

【実施例】以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0137】【合成例】本発明のexo-型の2-アルキルビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2-イルエステル化合物及びそれを含む高分子化合物を、以下に示す処方で合成した。

【0138】【合成例1-1】Monomer 1の合成  
148.5gの臭化エチルを600mlのテトラヒドロフランに溶解した。この反応混合物を32.4gの金属マグネシウムに60℃以下で1時間かけて滴下した。室温で2時間攪拌を続けた後、150.0gのトリシクロ〔5.2.1.0<sup>2,6</sup>〕デカン-8-オンを65℃以下で45分間かけて滴下した。室温で1時間攪拌を続けた後、通常の後処理を行い、得られた油状物質を減圧下蒸留したところ、157.7gのendo-型の8-エチルトリシクロ〔5.2.1.0<sup>2,6</sup>〕デカン-8-オールが得られた。収率は87.6%であった。

【0139】155.0gのendo-型の8-エチルトリシクロ〔5.2.1.0<sup>2,6</sup>〕デカン-8-オールを600mlのベンゼンに溶解し、8.2gのp-トルエンスルホン酸1水和物を加えた。この反応混合物を加熱し、水抜きをしながら環流下6時間攪拌した後、通常の後処理を行い、得られた油状物質をシリカゲルカラムクロマトグラフにて精製したところ、105.0gの8-エチリデントリシクロ〔5.2.1.0<sup>2,6</sup>〕デカンが得られた。収率は75.3%であった。

【0140】103.0gの8-エチリデントリシクロ〔5.2.1.0<sup>2,6</sup>〕デカン-8-オールを500mlの塩化メチレンに溶解し、202.5gの65%m-クロロ過安息香酸を加えた。この反応混合物を4℃で12時間攪拌した後、通常の後処理を行ったところ、油状物質を得た。このものは精製をせずに次の反応に用いた。

【0141】先の段階で得られた油状物質を200mlのジエチルエーテルに溶解した。この溶液を、24.2gの水素化アルミニウムリチウムを200mlのジエチルエーテルに懸濁した液に氷冷下攪拌しながら滴下した。この反応混合物を室温で2時間攪拌した後、通常の後処理を行い、得られた油状物質を減圧下蒸留したところ、102.4gのexo-型の8-エチルトリシクロ〔5.2.1.0<sup>2,6</sup>〕デカン-8-オールが得られた。収率は89.5%であった。

【0142】101.0gのexo-型の8-エチルトリシクロ〔5.2.1.0<sup>2,6</sup>〕デカン-8-オールを500mlの塩化メチレンに溶解した。この反応混合物

に対し、88.0gのメタクリル酸クロリド、次いで170.0gのトリエチルアミンを氷冷下撹拌しながら滴下した。この反応混合物を室温で12時間撹拌した後、通常の反応後処理を行い、得られた油状物質を減圧下蒸留したところ、105.5gのexo-型のメタクリル酸8-エチルトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-8-イル(Monomer1)が得られた。収率は75.8%であった。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 270MHz): δ0.81(t, 3H), 0.85~1.05(2H, m), 1.21(m, 1H), 1.30(dd, 1H), 1.37(m, 1H), 1.44(m, 1H), 1.60~2.10(m, 11H), 2.22(m, 1H), 2.39(m, 1H), 5.46(m, 1H), 6.01(m, 1H)

FT-IR: 2951, 2864, 1713, 1637, 1448, 1331, 1304, 1182, 1157 cm<sup>-1</sup>

【0143】[合成例1-2] Monomer2の合成  
上記と同様にして、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-8-オンからexo-型のメタクリル酸8-イソプロピルトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-8-イル(Monomer2)を合成した。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 270MHz): δ0.97(d, 3H), 1.06(d, 3H), 0.85~1.45(6H, m), 1.60~2.10(10H, m), 2.22(dd, 1H), 3.02(m, 1H), 5.45(m, 1H), 5.99(m, 1H)

FT-IR: 2956, 2864, 1713, 1637, 1450, 1319, 1300, 1182, 1157 cm<sup>-1</sup>

【0144】[合成例1-3] Monomer3の合成  
上記と同様にして、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-8-オンからexo-型のメタクリル酸8-メチルトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-8-イル(Monomer3)を合成した。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 270MHz): δ0.85~1.05(m, 2H), 1.21(m, 1H), 1.30(dd, 1H), 1.35(m, 1H), 1.46(m, 1H), 1.56(s, 3H), 1.60~2.15(m, 10H), 2.39(m, 1H), 5.46(m, 1H), 5.99(m, 1H)

FT-IR: 2949, 2864, 1711, 1637, 1450, 1331, 1303, 1174, 1151, 1054 cm<sup>-1</sup>

【0145】[合成例1-4] Monomer4の合成  
上記と同様にして、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-オンからexo-型のメタクリル酸2-エチルビス

シクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル(Monomer4)を合成した。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 270MHz): δ0.80(t, 3H), 1.08(m, 1H), 1.21(m, 1H), 1.30~1.60(2H, m), 1.68(m, 1H), 1.83(m, 1H), 1.89(m, 3H), 2.02(m, 1H), 2.20~2.35(m, 2H), 2.59(m, 1H), 5.46(m, 1H), 6.01(m, 1H)

FT-IR: 2966, 2879, 1713, 1637, 1456, 1327, 1311, 1309, 1167 cm<sup>-1</sup>

【0146】[合成例1-5] Monomer5の合成  
上記と同様にして、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-オンからexo-型のメタクリル酸2-イソプロピルビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル(Monomer5)を合成した。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 270MHz): δ0.98(d, 3H), 1.03(d, 3H), 0.80~1.70(8H, m), 1.80~2.00(m, 4H), 2.22(m, 1H), 3.19(m, 1H), 5.45(m, 1H), 5.98(m, 1H)

FT-IR: 2964, 2873, 1713, 1637, 1454, 1325, 1300, 1174, 1155 cm<sup>-1</sup>

【0147】[合成例1-6] Monomer6の合成  
上記と同様にして、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-オンからexo-型のアクリル酸2-エチルビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル(Monomer6)を合成した。

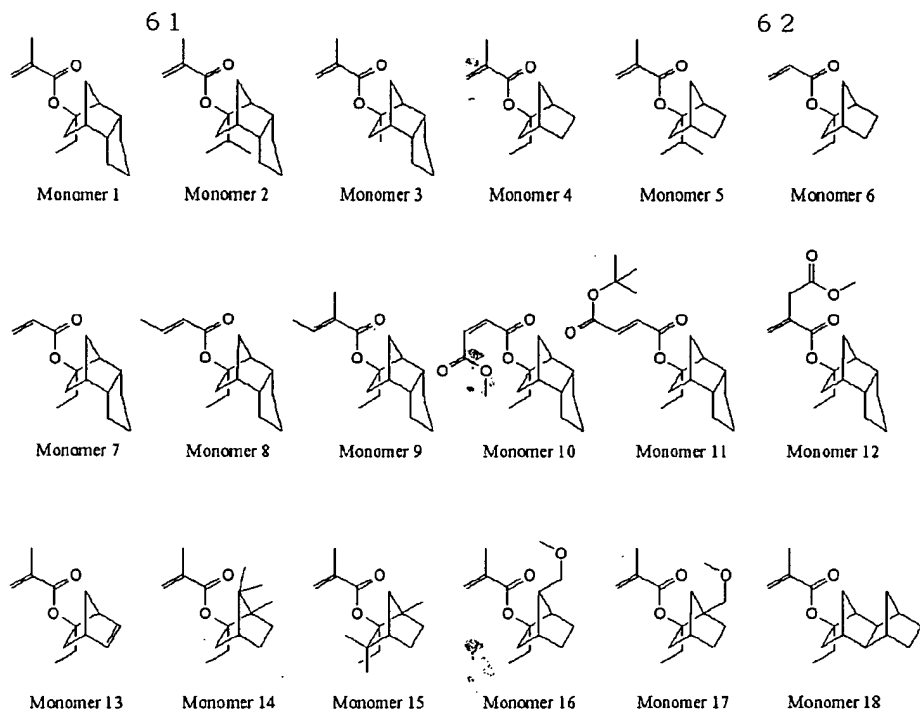
<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 270MHz): δ0.80(t, 3H), 1.06(m, 1H), 1.20(m, 1H), 1.30~1.60(m, 4H), 1.68(m, 1H), 1.82(dq, 1H), 2.01(m, 1H), 2.22(m, 1H), 2.51(dq, 1H), 2.58(m, 1H), 5.71(dd, 1H), 6.04(dd, 1H), 6.29(m, 1H)

FT-IR: 2968, 2879, 1718, 1635, 1620, 1458, 1402, 1288, 1272, 1227, 1200, 1173, 1133, 1115, 1107, 1047 cm<sup>-1</sup>

【0148】[合成例1-7~18] Monomer7~18の合成  
上記と同様にして、Monomer7~18を合成した。

【0149】

【化37】



【0150】〔合成例2-1〕Polymer 1の合成  
 17.4gのMonomer 1と5.5gのメタクリル  
 酸5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イルを20  
 0mlのテトラヒドロフランに溶解し、1.3gの2,  
 2'-アゾビスイソブチロニトリルを加えた。60℃で  
 15時間攪拌した後、減圧下濃縮した。得られた残さを  
 80mlのテトラヒドロフランに溶解し、2Lのn-ヘ  
 キサンに滴下した。生じた固形物を濾過して取り、更に  
 2Lのn-ヘキサンで洗浄し、40℃で6時間真空乾燥\*30

\*したところ、14.4gの下記式Polymer 1で示  
 される高分子化合物が得られた。収率は62.7%であ  
 った。

【0151】〔合成例2-2~56〕Polymer 2  
 ~56の合成

☞ 上記と同様にして、Polymer 2~56を合成し  
 た。

【0152】

【化38】



63

(Polymer 1)  
(b1=0.30, d=0.70, Mw=11,500)

(Polymer 2)  
(b1=0.30, d=0.70, Mw=11,900)

(Polymer 3)  
(b1=0.30, d=0.70, Mw=11,000)

(Polymer 4)  
(b1=0.30, d=0.70, Mw=10,100)

(Polymer 5)  
(b1=0.30, d=0.70, Mw=10,500)

【0153】

(Polymer 6)  
(b1=0.30, d=0.70, Mw=9,600)

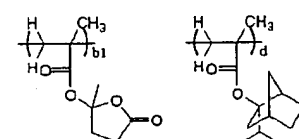
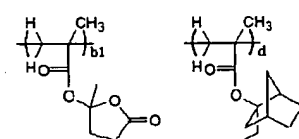
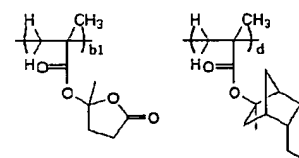
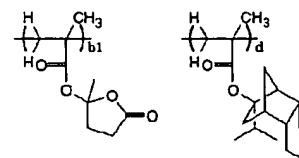
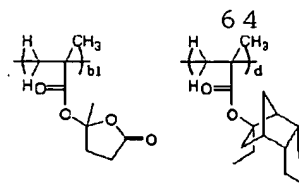
(Polymer 7)  
(b1=0.30, d=0.70, Mw=11,000)

(Polymer 8)  
(b1=0.30, d=0.70, Mw=11,500)

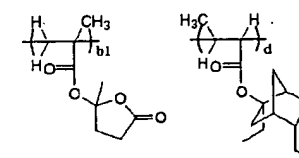
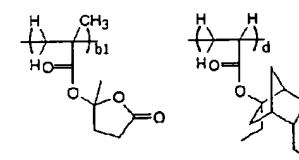
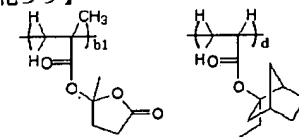
【0154】

(33)

特開2000-336121



\* \* 【化39】



※ ※ 【化40】

65

(Polymer 9)  
(b1=0.30, d=0.70, Mw=11,900)

(Polymer 10)  
(b1=0.30, d=0.70, Mw=13,000)

(Polymer 11)  
(b1=0.30, d=0.70, Mw=14,500)

(Polymer 12)  
(b1=0.30, d=0.70, Mw=13,500)

{0155}

{0156}

(Polymer 13)  
(b1=0.30, d=0.70, Mw=10,000)

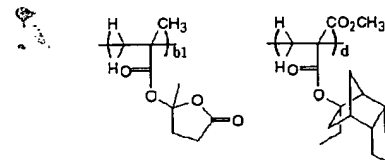
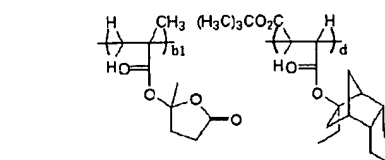
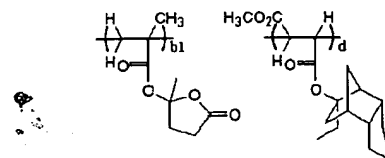
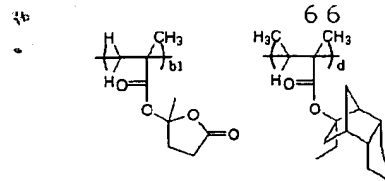
(Polymer 14)  
(b1=0.30, d=0.70, Mw=11,500)

(Polymer 15)  
(b1=0.30, d=0.70, Mw=11,500)

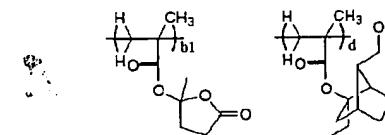
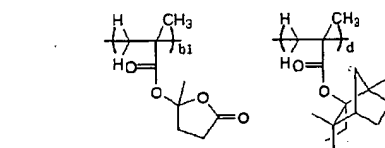
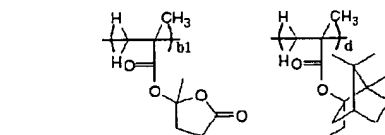
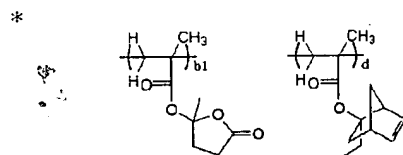
(Polymer 16)  
(b1=0.30, d=0.70, Mw=11,600)

(34)

特開2000-336121



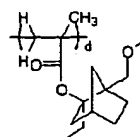
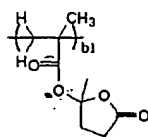
\*【化41】



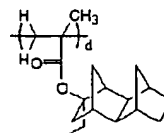
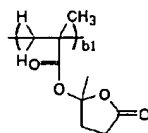
{0157}

※ ※【化42】

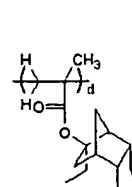
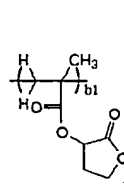
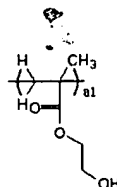
(Polymer 17)  
(b1=0.30, d=0.70, Mw=11,600)



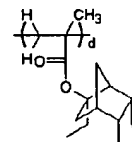
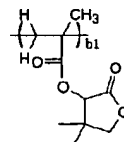
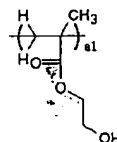
(Polymer 18)  
(b1=0.30, d=0.70, Mw=12,400)



(Polymer 19)  
(a1=0.20, b1=0.20, d=0.60, Mw=10,500)

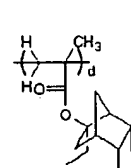
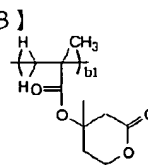
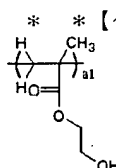


(Polymer 20)  
(a1=0.20, b1=0.20, d=0.60, Mw=10,700)

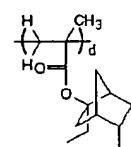
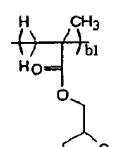
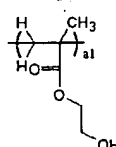


【0158】

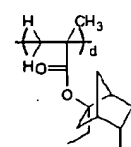
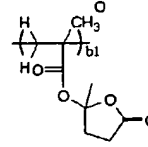
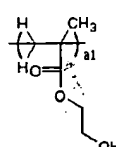
(Polymer 21)  
(a1=0.20, b1=0.20, d=0.60, Mw=10,700)



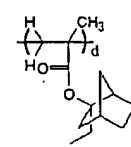
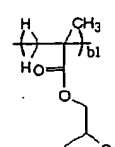
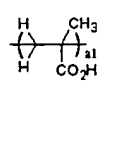
(Polymer 22)  
(a1=0.20, b1=0.20, d=0.60, Mw=10,600)



(Polymer 23)  
(a1=0.20, b1=0.20, d=0.60, Mw=10,600)



(Polymer 24)  
(a1=0.20, b1=0.20, d=0.60, Mw=9,000)



【0159】

※ ※ 【化44】

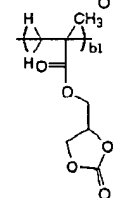
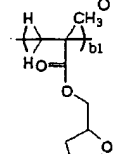
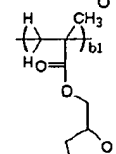
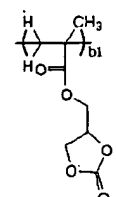
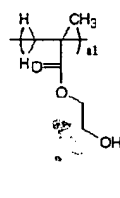
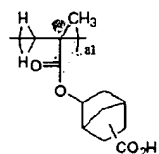
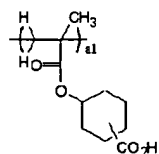
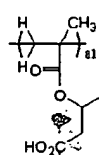
(Polymer 25)  
(a1=0.20, b1=0.20, d=0.60, Mw=9,800)

(Polymer 26)  
(a1=0.20, b1=0.20, d=0.60, Mw=10,200)

(Polymer 27)  
(a1=0.20, b1=0.20, d=0.60, Mw=10,400)

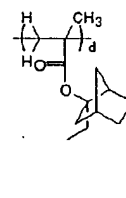
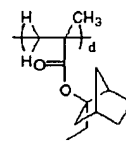
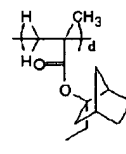
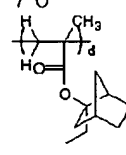
(Polymer 28)  
(a1=0.20, b1=0.20, d=0.60, Mw=9,400)

(36)



特開2000-336121

70



【0160】

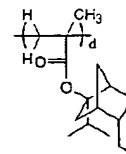
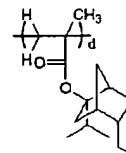
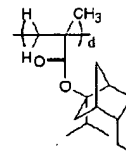
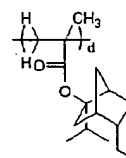
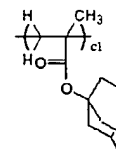
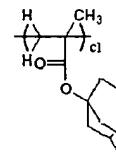
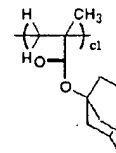
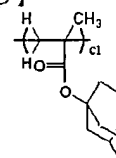
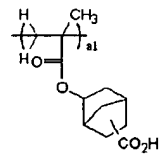
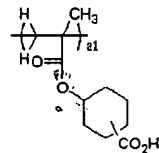
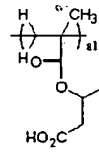
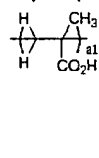
(Polymer 29)  
(a1=0.20, c1=0.30, d=0.50, Mw=10,700)

(Polymer 30)  
(a1=0.20, c1=0.30, d=0.50, Mw=11,600)

(Polymer 31)  
(a1=0.20, c1=0.30, d=0.50, Mw=12,000)

(Polymer 32)  
(a1=0.20, c1=0.30, d=0.50, Mw=12,100)

\* \* 【化45】

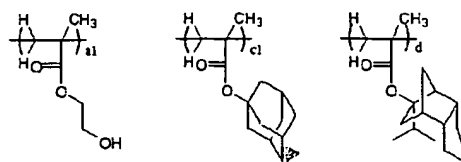


【0161】

\* \* 【化46】

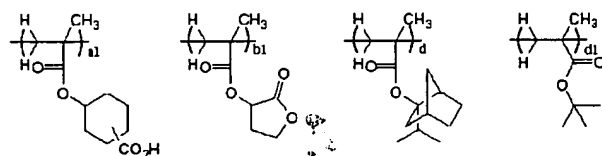
71

(Polymer 33)  
 $(a1=0.20, c1=0.30, d=0.50, Mw=11,200)$

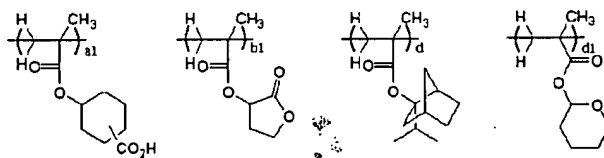


72

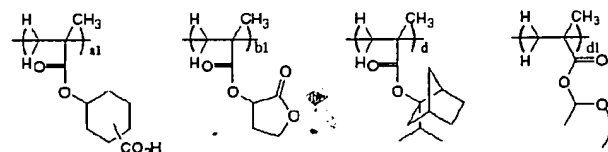
(Polymer 34)  
 $(a1=0.20, b1=0.20, d=0.40, d1=0.20, Mw=19,400)$



(Polymer 35)  
 $(a1=0.20, b1=0.20, d=0.40, d1=0.20, Mw=19,900)$



(Polymer 36)  
 $(a1=0.20, b1=0.20, d=0.40, d1=0.20, Mw=19,700)$



【0162】

\* \* 【化47】

73

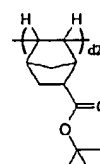
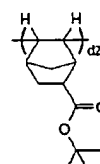
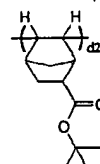
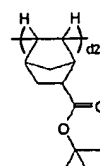
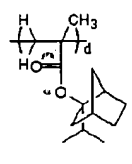
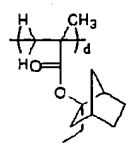
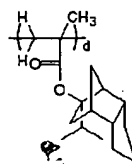
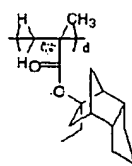
(Polymer 37)  
(d=0.40, d2=0.30, e=0.30, Mw=4,700)

(Polymer 38)  
(d=0.40, d2=0.30, e=0.30, Mw=4,800)

(Polymer 39)  
(d=0.40, d2=0.30, e=0.30, Mw=4,300)

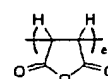
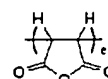
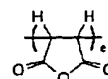
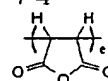
(Polymer 40)  
(d=0.40, d2=0.30, e=0.30, Mw=4,400)

(38)



特開2000-336121

74



【0163】

\* \* 【化48】

75

(Polymer 41)  
(d=0.35, h=0.65, Mw=13,200)

(Polymer 42)  
(d=0.35, h=0.65, Mw=13,600)

(Polymer 43)  
(d=0.35, h=0.65, Mw=12,800)

(Polymer 44)  
(d=0.35, h=0.65, Mw=12,100)

(Polymer 45)  
(d=0.35, h=0.65, Mw=12,500)

(Polymer 46)  
(d=0.35, h=0.65, Mw=11,700)

【0164】

(Polymer 47)  
(d=0.40, h=0.40, i=0.20, Mw=13,500)

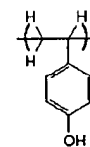
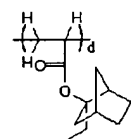
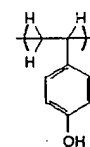
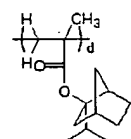
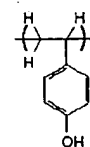
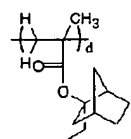
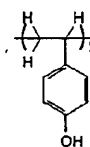
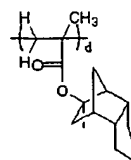
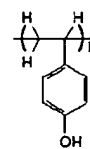
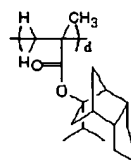
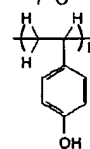
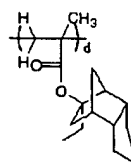
(Polymer 48)  
(d=0.40, h=0.40, i=0.20, Mw=12,200)

【0165】

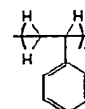
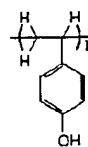
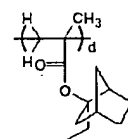
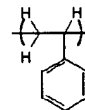
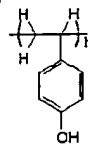
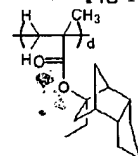
(39)

特開2000-336121

76



\* \* 【化49】



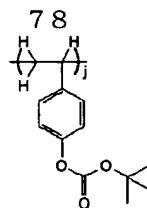
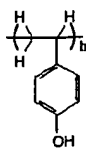
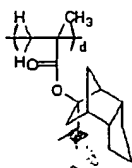
\* \* 【化50】

(40)

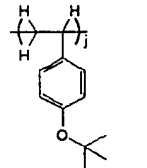
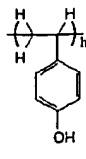
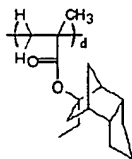
特開2000-336121

77

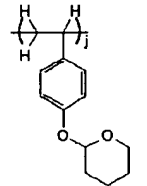
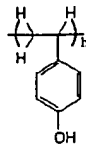
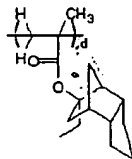
(Polymer 49)  
(d=0.25, h=0.65, j=0.10, Mw=13,000)



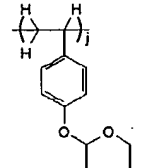
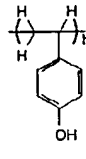
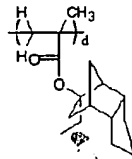
(Polymer 50)  
(d=0.25, h=0.65, j=0.10, Mw=12,600)



(Polymer 51)  
(d=0.25, h=0.65, j=0.10, Mw=12,800)



(Polymer 52)  
(d=0.25, h=0.65, j=0.10, Mw=12,800)



【0166】

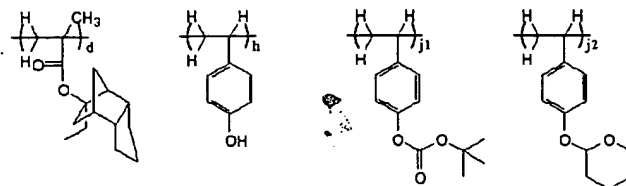
\* \* 【化51】



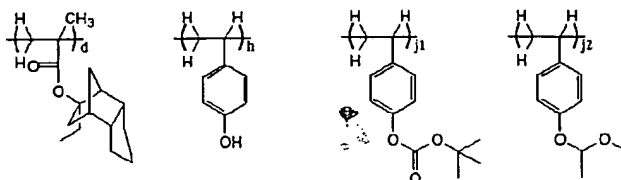
79

80

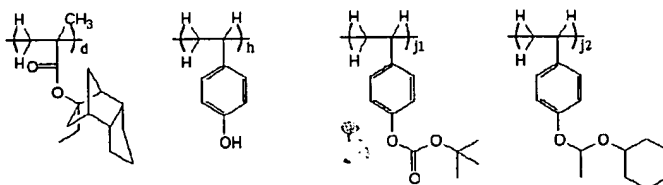
(Polymer 53)  
( $d=0.20$ ,  $h=0.65$ ,  $j_1=0.05$ ,  $j_2=0.10$ ,  $M_w=12,700$ )



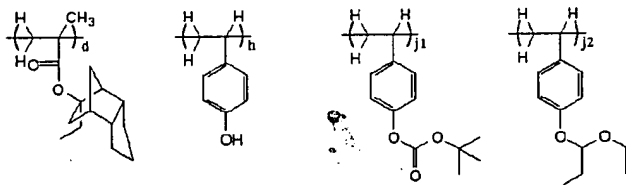
(Polymer 54)  
( $d=0.20$ ,  $h=0.65$ ,  $j_1=0.05$ ,  $j_2=0.10$ ,  $M_w=12,600$ )



(Polymer 55)  
( $d=0.20$ ,  $h=0.65$ ,  $j_1=0.05$ ,  $j_2=0.10$ ,  $M_w=13,100$ )



(Polymer 56)  
( $d=0.20$ ,  $h=0.65$ ,  $j_1=0.05$ ,  $j_2=0.10$ ,  $M_w=12,800$ )



【0167】【実施例I】上記合剤で得られたポリマーの一部 (Polymer 1~40) について、レジスト材料にした際の解像性の評価を行った。

【0168】【実施例I-1~80】レジストの解像性の評価

上記合剤で得られたポリマーの一部 (Polymer 1~40) 及び下記式で示されるポリマー (Polymer 57~64) をベース樹脂として使用し、下記式 (PAG 1~8) で示される酸発生剤、下記式 (DRR\*

\* 1~4) で示される溶解制御剤、塩基性化合物、下記式 (ACC 1) で示される分子内に  $\equiv C-COOH$  で示される基を有する化合物を表に示す組成で FC-430 (住友スリーエム (株) 製) 0.05重量%を含む溶媒中に溶解してレジスト材料を調合し、更に各レジスト材料を  $0.2\mu m$  のテフロン製フィルターで濾過することにより、レジスト液をそれぞれ調製した。

【0169】

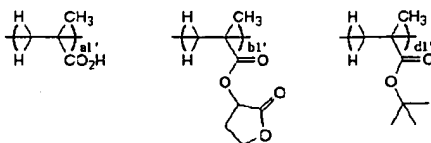
【化52】

81

82

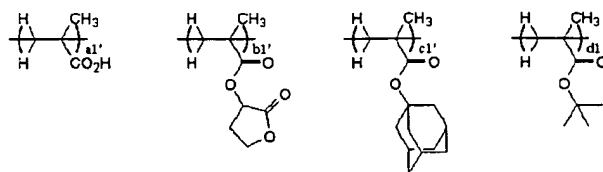
(Polymer 57)

(a1'=0.10, b1'=0.20, d1'=0.70, Mw=7,100)



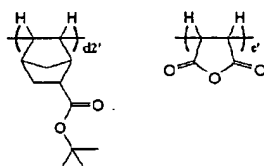
(Polymer 58)

(a1'=0.10, b1'=0.20, c1'=0.20, d1'=0.50, Mw=7,900)



(Polymer 59)

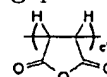
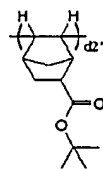
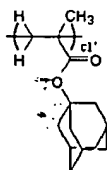
(d2'=0.50, e'=0.50, Mw=7,300)



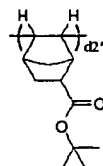
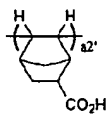
【0170】

\* \* 【化53】

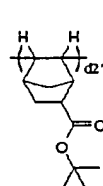
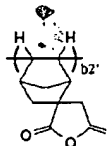
(Polymer 60)  
(c1'=0.20, d2'=0.40, e'=0.40, Mw=8,000)



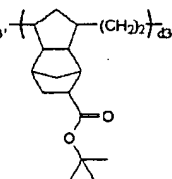
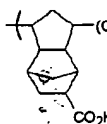
(Polymer 61)  
(a2'=0.20, d2'=0.80, Mw=27,500)



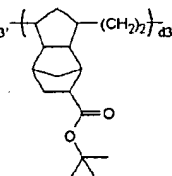
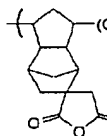
(Polymer 62)  
(b2'=0.30, d2'=0.70, Mw=28,400)



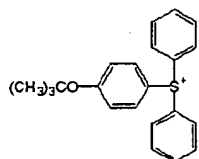
(Polymer 63)  
(a3'=0.20, d3'=0.80, Mw=50,200)



(Polymer 64)  
(b3'=0.30, d3'=0.70, Mw=51,500)

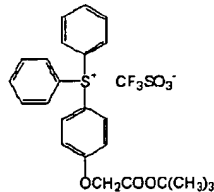


【0171】

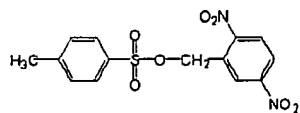


(PAG 1)

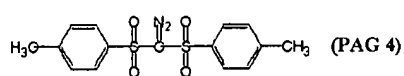
\* \* \* 【化54】



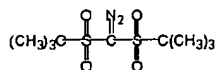
(PAG 2)



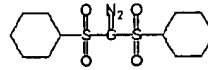
(PAG 3)



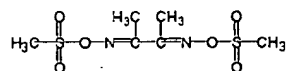
(PAG 4)



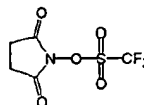
(PAG 5)



(PAG 6)



(PAG 7)



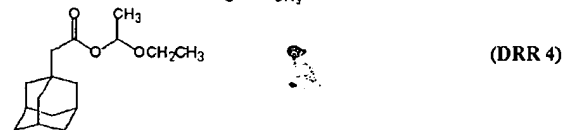
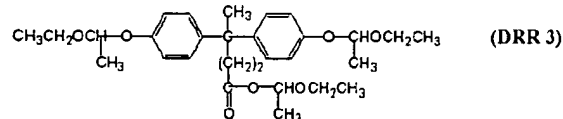
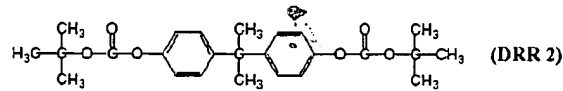
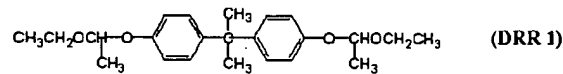
(PAG 8)

【0172】

\* \* 【化55】

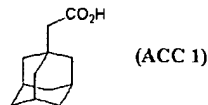
85

86



【0173】

【化56】



【0174】レジスト液をシリコンウエハー上へスピンコーティングし、0.5μmの厚さに塗布した。次いで、このシリコンウエハーをホットプレートを用いて110℃で90秒間ベークした。これをArFエキシマレーザーステッパー（ニコン社製、NA=0.55）を用いて露光し、110℃で90秒間ベークを施し（PEB）、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。

【0175】レジストの評価は以下の項目について行った。まず、感度（Eth、mJ/cm<sup>2</sup>）を求めた。次に0.25μmのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を最適露光量（Eop、mJ/cm<sup>2</sup>）とし\*

\*て、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅（μm）を評価レジストの解像度とした。解像したレジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

20 【0176】各レジストの組成及び評価結果を表1～5に示す。なお、表1～6において、溶剤及び塩基性化合物は下記の通りである。

PGMEA：プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

PG/EL：PGMEA70%と乳酸エチル30%の混合溶剤

TBA：トリブチルアミン

TEA：トリエタノールアミン

20 TMMEA：トリスメトキシメトキシエチルアミン

30 TMMEA：トリスメトキシエトキシメトキシエチルアミン

【0177】

【表1】

87

88

実施例	樹脂	触媒生剤	増粘剤	塩基性化合物	増粘剤	粘度	透明度	形状
I-1	Polymer 1 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.5	0.18	矩形
I-2	Polymer 2 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.0	0.18	矩形
I-3	Polymer 3 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.8	0.18	矩形
I-4	Polymer 4 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.7	0.18	矩形
I-5	Polymer 5 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.2	0.18	矩形
I-6	Polymer 6 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.0	0.18	矩形
I-7	Polymer 7 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.5	0.18	矩形
I-8	Polymer 8 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.5	0.20	矩形
I-9	Polymer 9 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.5	0.18	矩形
I-10	Polymer 10 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.4	0.20	矩形
I-11	Polymer 11 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.2	0.20	矩形
I-12	Polymer 12 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.4	0.20	矩形
I-13	Polymer 13 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.8	0.18	矩形
I-14	Polymer 14 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.6	0.18	矩形
I-15	Polymer 15 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.6	0.18	矩形
I-16	Polymer 16 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.5	0.18	矩形
I-17	Polymer 17 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.5	0.18	矩形
I-18	Polymer 18 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.3	0.18	矩形
I-19	Polymer 19 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.4	0.18	矩形
I-20	Polymer 20 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.6	0.18	矩形

【0178】

\* \* 【表2】

実施例	樹脂	酸発生剤	増粘制御剤	塩基性化合物	溶剤	粘度	透明度	形状
I-21	Polymer 21 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.3	0.15	矩形
I-22	Polymer 22 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.4	0.18	矩形
I-23	Polymer 23 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.4	0.15	矩形
I-24	Polymer 24 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.5	0.18	矩形
I-25	Polymer 25 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.4	0.18	矩形
I-26	Polymer 26 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.4	0.18	矩形
I-27	Polymer 27 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.3	0.18	矩形
I-28	Polymer 28 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.7	0.20	矩形
I-29	Polymer 29 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	4.8	0.18	矩形
I-30	Polymer 30 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	4.8	0.15	矩形
I-31	Polymer 31 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	4.8	0.18	矩形
I-32	Polymer 32 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	4.7	0.18	矩形
I-33	Polymer 33 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.1	0.18	矩形
I-34	Polymer 34 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.5	0.18	矩形
I-35	Polymer 35 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.0	0.18	矩形
I-36	Polymer 36 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	4.8	0.18	矩形
I-37	Polymer 37 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.3	0.18	矩形
I-38	Polymer 38 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	4.8	0.18	矩形
I-39	Polymer 39 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.5	0.18	矩形
I-40	Polymer 40 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.0	0.18	矩形

【0179】

\* \* 【表3】

実施例	樹脂	阻免生剤	溶解剤/助剤	塩基性化合物	溶剤	粘度	貯蔵度	形状
I-41	Polymer 1 (80)	PAG 1(2)		TEA (0.125)	PG/EL (600)	5.5	0.15	矩形
I-42	Polymer 1 (80)	PAG 2(2)		TEA (0.125)	PG/EL (600)	2.7	0.15	矩形
I-43	Polymer 1 (80)	PAG 3(2)		TEA (0.125)	PG/EL (600)	5.4	0.15	矩形
I-44	Polymer 1 (80)	PAG 4(2)		TEA (0.125)	PG/EL (600)	5.3	0.18	矩形
I-45	Polymer 1 (80)	PAG 5(2)		TEA (0.125)	PG/EL (600)	5.2	0.18	矩形
I-46	Polymer 1 (80)	PAG 6(2)		TEA (0.125)	PG/EL (600)	5.2	0.15	矩形
I-47	Polymer 1 (80)	PAG 7(2)		TEA (0.125)	PG/EL (600)	3.0	0.15	矩形
I-48	Polymer 1 (80)	PAG 8(2)		TEA (0.125)	PG/EL (600)	2.3	0.15	矩形
I-49	Polymer 2 (80)	PAG 8(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	2.5	0.18	矩形
I-50	Polymer 2 (80)	PAG 8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	2.7	0.15	矩形
I-51	Polymer 2 (80)	PAG 8(2)		TMMEA (0.125)	PGMEA (600)	2.2	0.15	矩形
I-52	Polymer 2 (80)	PAG 8(2)		TMMEA (0.125)	PGMEA (600)	2.0	0.15	矩形
I-53	Polymer 38 (80)	PAG 8(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	2.4	0.18	矩形
I-54	Polymer 38 (80)	PAG 8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	2.5	0.15	矩形
I-55	Polymer 38 (80)	PAG 8(2)		TMMEA (0.125)	PGMEA (600)	2.0	0.15	矩形
I-56	Polymer 38 (80)	PAG 8(2)		TMMEA (0.125)	PGMEA (600)	1.8	0.18	矩形
I-57	Polymer 23 (80)	PAG 8(2)	DRR 1 (4)	TBA (0.125)	PGMEA (600)	3.6	0.18	若干原 ターバ ー
I-58	Polymer 23 (80)	PAG 8(2)	DRR 2 (4)	TBA (0.125)	PGMEA (600)	2.5	0.18	若干原 ターバ ー
I-59	Polymer 23 (80)	PAG 8(2)	DRR 3 (4)	TBA (0.125)	PGMEA (600)	3.5	0.18	若干原 ターバ ー
I-60	Polymer 23 (80)	PAG 8(2)	DRR 4 (4)	TBA (0.125)	PGMEA (600)	2.9	0.15	矩形

【0180】

\* \* 【表4】

93

94

実施例	樹脂	酸発生剤	溶解制御剤	塩基性化合物	溶剤	粘度	貯蔵度	形状
I-61	Polymer 34 (80)	PAG 2(1) PAG 8(1)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	2.6	0.15	矩形
I-62	Polymer 35 (80)	PAG 2(1) PAG 8(1)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	2.2	0.15	矩形
I-63	Polymer 34 (80)	PAG 8(2)	ACC 1 (6)	TEA (0.125)	PGMEA (600)	2.4	0.18	矩形
I-64	Polymer 35 (80)	PAG 8(2)	ACC 1 (6)	TEA (0.125)	PGMEA (600)	2.1	0.18	矩形
I-65	Polymer 2 (40) Polymer 29 (40)	PAG 8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	2.3	0.15	矩形
I-66	Polymer 2 (40) Polymer 31 (40)	PAG 8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	2.1	0.15	矩形
I-67	Polymer 1 (40) Polymer 57 (40)	PAG 8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	2.6	0.15	矩形
I-68	Polymer 23 (40) Polymer 57 (40)	PAG 8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	2.5	0.15	矩形
I-69	Polymer 1 (40) Polymer 58 (40)	PAG 8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	3.4	0.15	矩形
I-70	Polymer 23 (40) Polymer 58 (40)	PAG 8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	3.5	0.15	矩形

【0181】

\* 表5 \*

実施例	樹脂	酸発生剤	溶解制御剤	塩基性化合物	溶剤	粘度	貯蔵度	形状
I-71	Polymer 1 (40) Polymer 59 (40)	PAG 8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	3.0	0.15	矩形
I-72	Polymer 23 (40) Polymer 59 (40)	PAG 8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	3.1	0.15	矩形
I-73	Polymer 1 (40) Polymer 60 (40)	PAG 8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	3.8	0.18	矩形
I-74	Polymer 23 (40) Polymer 60 (40)	PAG 8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	2.8	0.18	矩形
I-75	Polymer 1 (40) Polymer 61 (40)	PAG 8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	2.8	0.18	矩形
I-76	Polymer 23 (40) Polymer 61 (40)	PAG 8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	2.7	0.18	矩形
I-77	Polymer 1 (40) Polymer 62 (40)	PAG 8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	2.9	0.18	矩形
I-78	Polymer 23 (40) Polymer 62 (40)	PAG 8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	3.0	0.18	矩形
I-79	Polymer 1 (40) Polymer 63 (40)	PAG 8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	3.1	0.20	矩形
I-80	Polymer 1 (40) Polymer 64 (40)	PAG 8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	3.0	0.20	矩形



【0182】[比較例1]下記式で示されるポリマー (Polymer 65~72) について、レジスト材料にした際の解像性の評価を行った。

【0183】[比較例I-1~8]レジストの解像性の評価

\* 評価は、上記実施例と同様の方法にて行った。各レジストの組成及び評価結果を表6に示す。

【0184】

【化57】

(Polymer 65)  
(b1''=0.30, d''=0.70, Mw=11,500)

(Polymer 66)  
(b1''=0.30, d''=0.70, Mw=11,900)

(Polymer 67)  
(b1''=0.30, d''=0.70, Mw=10,100)

(Polymer 68)  
(b1''=0.30, d''=0.70, Mw=10,500)

(Polymer 69)  
(b1''=0.30, d''=0.70, Mw=7,700)

【0185】

(Polymer 70)  
(b1''=0.30, d''=0.70, Mw=9,100)

(Polymer 71)  
(b1''=0.30, d''=0.70, Mw=11,000)

(Polymer 72)  
(b1''=0.30, d''=0.70, Mw=11,500)

※ ※ 【化58】

【0186】

★50★【表6】

97

98

比較例	樹脂	酸発生剤	溶剤制御剤	塩基性化合物	溶剤	粘度	解像度	形状
I-1	Polymer 65 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	14.5	0.20	矩形
I-2	Polymer 66 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	13.8	0.20	矩形
I-3	Polymer 67 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	14.7	0.20	矩形
I-4	Polymer 68 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	14.0	0.20	矩形
I-5	Polymer 69 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	13.3	0.20	矩形
I-6	Polymer 70 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	7.5	0.18	矩形
I-7	Polymer 71 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	12.5	0.20	矩形
I-8	Polymer 72 (80)	PAG 1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	11.7	0.20	矩形

【0187】表1～6の結果より、本発明のexo-型の2-アルキルビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イルエステル部位がendo-型の異性体及び従来型の酸分解性部位に比べて極めて高い反応性を有し、それにより本発明のレジスト材料が従来品に比べて極めて高い感度と解像性を有することが確認された。

【0188】【実施例II】上記合成例で得られたポリマーの一部(Polymer 1～40)について、エツ

【0189】【実施例II-1～40】ポリマーのエツ

上記合成例で得られたポリマーの一部(Polymer\*

\*1～40)及び比較用ポリマー(ポリメタクリル酸メチル、分子量10,000)をシクロヘキサノンに溶解し、シリコンウエハー上へスピンコーティングし、1.0μmの厚さに塗布した。次いで、このシリコンウエハーをホットプレートを用いて110℃で90秒間ベークした。これらについて、塩素系ガス及びフッ素系ガスによるエッチングにおけるエッチングレート(Å/min)を測定した。評価結果を表7、8に、測定機器の条件を表9に示す。

【0190】

【表7】

実施例	樹脂	溶剤	塩素系エッチング	フッ素系エッチング
II-1	Polymer 1 (80)	シクロヘキサノン (480)	1560	1680
II-2	Polymer 2 (80)	シクロヘキサノン (480)	1540	1660
II-3	Polymer 3 (80)	シクロヘキサノン (480)	1600	1700
II-4	Polymer 4 (80)	シクロヘキサノン (480)	1660	1740
II-5	Polymer 5 (80)	シクロヘキサノン (480)	1640	1720
II-6	Polymer 6 (80)	シクロヘキサノン (480)	1700	1760
II-7	Polymer 7 (80)	シクロヘキサノン (480)	1600	1700
II-8	Polymer 8 (80)	シクロヘキサノン (480)	1560	1680
II-9	Polymer 9 (80)	シクロヘキサノン (480)	1540	1660
II-10	Polymer 10 (80)	シクロヘキサノン (480)	1800	1840
II-11	Polymer 11 (80)	シクロヘキサノン (480)	1720	1780
II-12	Polymer 12 (80)	シクロヘキサノン (480)	1780	1820
II-13	Polymer 13 (80)	シクロヘキサノン (480)	1640	1720
II-14	Polymer 14 (80)	シクロヘキサノン (480)	1580	1700
II-15	Polymer 15 (80)	シクロヘキサノン (480)	1580	1700
II-16	Polymer 16 (80)	シクロヘキサノン (480)	1760	1800
II-17	Polymer 17 (80)	シクロヘキサノン (480)	1760	1800
II-18	Polymer 18 (80)	シクロヘキサノン (480)	1520	1640
II-19	Polymer 19 (80)	シクロヘキサノン (480)	1640	1720
II-20	Polymer 20 (80)	シクロヘキサノン (480)	1620	1720
II-21	Polymer 21 (80)	シクロヘキサノン (480)	1620	1720
II-22	Polymer 22 (80)	シクロヘキサノン (480)	1680	1760
II-23	Polymer 23 (80)	シクロヘキサノン (480)	1620	1720
II-24	Polymer 24 (80)	シクロヘキサノン (480)	1760	1800
II-25	Polymer 25 (80)	シクロヘキサノン (480)	1820	1840
II-26	Polymer 26 (80)	シクロヘキサノン (480)	1780	1820
II-27	Polymer 27 (80)	シクロヘキサノン (480)	1760	1800
II-28	Polymer 28 (80)	シクロヘキサノン (480)	1800	1820
II-29	Polymer 29 (80)	シクロヘキサノン (480)	1460	1600
II-30	Polymer 30 (80)	シクロヘキサノン (480)	1520	1640

【0191】

※々※【表8】

実施例	樹脂	溶剤	塩素系エッチング	フッ素系エッチング
II-31	Polymer 31 (80)	シクロヘキサノン (480)	1500	1840
II-32	Polymer 32 (80)	シクロヘキサノン (480)	1500	1820
II-33	Polymer 33 (80)	シクロヘキサノン (480)	1500	1820
II-34	Polymer 34 (80)	シクロヘキサノン (480)	1780	1820
II-35	Polymer 35 (80)	シクロヘキサノン (480)	1800	1840
II-36	Polymer 36 (80)	シクロヘキサノン (480)	1820	1840
II-37	Polymer 37 (80)	シクロヘキサノン (480)	1660	1680
II-38	Polymer 38 (80)	シクロヘキサノン (480)	1660	1680
II-39	Polymer 39 (80)	シクロヘキサノン (480)	1700	1720
II-40	Polymer 40 (80)	シクロヘキサノン (480)	1680	1700
比較例	ポリメタクリレート (80)	シクロヘキサノン (480)	2500	2250

【0192】

\* \* 【表9】

測定機器の条件

	塩素系エッチング	フッ素系エッチング
メーカー	日電アキルバ	東京エレクトロン
型番	L451D	TE8500
ガス/流量	Cl <sub>2</sub> /20 sccm	CHF <sub>3</sub> /7 sccm
	O <sub>2</sub> /2 sccm	CF <sub>4</sub> /46 sccm
	CHF <sub>3</sub> /15 sccm	O <sub>2</sub> /20 sccm
	BCl <sub>3</sub> /100 sccm	Ar/90 sccm
RF Power	300W	600W
圧力	2 Pa	60 Pa
温度	23℃	-20℃
時間	360 sec	60 sec

【0193】表7、8の結果より、本発明の高分子化合物が極めて高いエッチング耐性を有することが確認された。

【0194】【実施例III】上記合成例で得られたポリマーの一部(Polymer 41~56)について、レジストにした際の解像性の評価を行った。

【0195】【実施例III-1~40】レジストの解像性の評価

上記合成例で得られたポリマーの一部(Polymer 41~56)及び下記式で示されるポリマー(Polymer 73~76)をベース樹脂として使用し、上記式※30

20※(PAG 1~8)で示される酸発生剤、上記式(DRR 1~4)で示される溶解制御剤、塩基性化合物、下記式(ACC 1、2)で示される分子内に≡C-COOHで示される基を有する化合物を表に示す組成でFC-430(住友スリーエム(株)製)0.05重量%を含む溶媒中に溶解してレジスト材料を調合し、更に各組成物を0.2μmのテフロン製フィルターで濾過することにより、レジスト液をそれぞれ調製した。

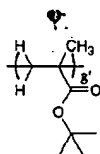
【0196】

【化59】

101

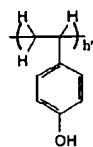
(Polymer 73)  
( $g'=0.35$ ,  $h'=0.65$ ,  $Mw=9,600$ )

(52)

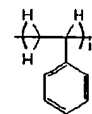
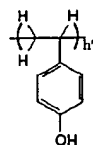
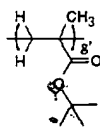


特開2000-336121

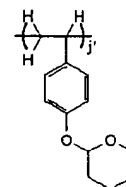
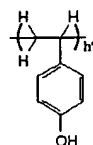
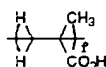
102



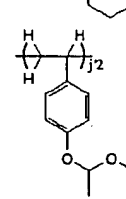
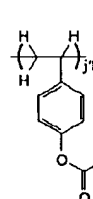
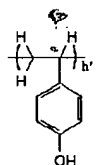
(Polymer 74)  
( $g'=0.40$ ,  $h'=0.40$ ,  $i'=0.20$ ,  $Mw=9,400$ )



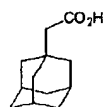
(Polymer 75)  
( $i'=0.05$ ,  $h'=0.55$ ,  $j'=0.40$ ,  $Mw=11,400$ )



(Polymer 76)  
( $h'=0.65$ ,  $j'1=0.15$ ,  $j'2=0.20$ ,  $Mw=11,200$ )

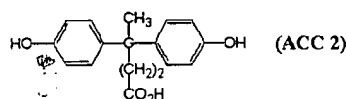


【0197】



(ACC 1)

\* \* 【化60】



(ACC 2)

【0198】レジスト液をシリコンウエハー上へスピンコーティングし、 $0.7\mu\text{m}$ の厚さに塗布した。次いで、このシリコンウエハーをホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークした。これをKrFエキシマレーザーステッパー（ニコン社製、 $NA=0.5$ ）を用いて露光し、110℃で90秒間ベークを施し（PEB）、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。

【0199】レジストの評価は以下の項目について行っ※

※た。まず、感度 ( $E_{th}$ ,  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) を求めた。次に  $0.30\mu\text{m}$  のラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を最適露光量 ( $E_{op}$ ,  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅 ( $\mu\text{m}$ ) を評価レジストの解像度とした。解像したレジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。各レジストの組成及び評価結果を表10, 11に示す。

【0200】

【表10】

103

104

実施例	樹脂	酸発生剤	溶解制剤	塩基性化合物	溶剤	感度	解像度	形状
III-1	Polymer41(80)	PAG1(2)		TBA(0.125)	PGMEA(600)	11.0	0.22	矩形
III-2	Polymer42(80)	PAG1(2)		TBA(0.125)	PGMEA(600)	12.2	0.22	矩形
III-3	Polymer43(80)	PAG1(2)		TBA(0.125)	PGMEA(600)	10.1	0.22	矩形
III-4	Polymer44(80)	PAG1(2)		TBA(0.125)	PGMEA(600)	10.7	0.22	矩形
III-5	Polymer45(80)	PAG1(2)		TBA(0.125)	PGMEA(600)	10.6	0.22	矩形
III-6	Polymer46(80)	PAG1(2)		TBA(0.125)	PGMEA(600)	11.1	0.24	矩形
III-7	Polymer47(80)	PAG1(2)		TBA(0.125)	PGMEA(600)	10.8	0.22	矩形
III-8	Polymer48(80)	PAG1(2)		TBA(0.125)	PGMEA(600)	10.9	0.24	矩形
III-9	Polymer49(80)	PAG1(2)		TBA(0.125)	PGMEA(600)	12.0	0.22	矩形
III-10	Polymer50(80)	PAG1(2)		TBA(0.125)	PGMEA(600)	12.4	0.22	矩形
III-11	Polymer51(80)	PAG1(2)		TBA(0.125)	PGMEA(600)	12.5	0.24	矩形
III-12	Polymer52(80)	PAG1(2)		TBA(0.125)	PGMEA(600)	12.4	0.24	矩形
III-13	Polymer53(80)	PAG1(2)		TBA(0.125)	PGMEA(600)	10.8	0.24	矩形
III-14	Polymer54(80)	PAG1(2)		TBA(0.125)	PGMEA(600)	10.6	0.22	矩形
III-15	Polymer55(80)	PAG1(2)		TBA(0.125)	PGMEA(600)	10.9	0.24	矩形
III-16	Polymer56(80)	PAG1(2)		TBA(0.125)	PGMEA(600)	10.5	0.22	矩形
III-17	Polymer47(80)	PAG1(2)		TEA(0.125)	PG/EL(600)	11.5	0.22	矩形
III-18	Polymer47(80)	PAG2(2)		TEA(0.125)	PG/EL(600)	6.7	0.22	矩形
III-19	Polymer47(80)	PAG3(2)		TEA(0.125)	PG/EL(600)	11.3	0.22	矩形
III-20	Polymer47(80)	PAG4(2)		TEA(0.125)	PG/EL(600)	11.0	0.22	矩形
III-21	Polymer47(80)	PAG5(2)		TEA(0.125)	PG/EL(600)	10.5	0.22	矩形
III-22	Polymer47(80)	PAG6(2)		TEA(0.125)	PG/EL(600)	10.7	0.22	矩形
III-23	Polymer47(80)	PAG7(2)		TEA(0.125)	PG/EL(600)	7.3	0.22	矩形
III-24	Polymer47(80)	PAG8(2)		TEA(0.132)	PG/EL(600)	6.5	0.22	矩形
III-25	Polymer48(80)	PAG2(2)		TBA(0.125)	PGMEA(600)	6.7	0.22	矩形
III-26	Polymer48(80)	PAG2(2)		TEA(0.125)	PGMEA(600)	6.5	0.22	矩形
III-27	Polymer48(80)	PAG2(2)		TMMEA(0.125)	PGMEA(600)	6.2	0.22	矩形
III-28	Polymer48(80)	PAG2(2)		TMMEA(0.125)	PGMEA(600)	6.0	0.22	矩形
III-29	Polymer49(80)	PAG1(2)	DRR1(4)	TEA(0.125)	PGMEA(600)	11.7	0.22	矩形
III-30	Polymer49(80)	PAG1(2)	DRR2(4)	TEA(0.125)	PGMEA(600)	11.6	0.22	矩形
III-31	Polymer49(80)	PAG1(2)	DRR3(4)	TEA(0.125)	PGMEA(600)	11.4	0.20	矩形

【0201】

\* \* \* 【表11】

実施例	樹脂	酸発生剤	溶解制剤	塩基性化合物	溶剤	感度	解像度	形状
III-32	Polymer49(80)	PAG1(2)	DRR4(4)	TEA(0.125)	PGMEA(600)	11.3	0.20	矩形
III-33	Polymer51(80)	PAG1(2)	ACC1(6)	TEA(0.125)	PGMEA(600)	10.2	0.20	矩形
III-34	Polymer51(80)	PAG1(2)	ACC2(6)	TEA(0.125)	PGMEA(600)	10.4	0.20	矩形
III-35	Polymer54(80)	PAG1(1) PAG6(1)		TBA(0.125)	PGMEA(600)	10.3	0.20	矩形
III-36	Polymer55(80)	PAG1(1) PAG6(1)		TBA(0.125)	PGMEA(600)	10.0	0.20	矩形
III-37	Polymer47(40) Polymer73(40)	PAG7(2)		TBA(0.125)	PGMEA(600)	7.7	0.22	矩形
III-38	Polymer47(40) Polymer74(40)	PAG7(2)		TBA(0.125)	PGMEA(600)	7.5	0.22	矩形
III-39	Polymer47(40) Polymer75(40)	PAG7(2)		TBA(0.125)	PGMEA(600)	6.5	0.22	矩形
III-40	Polymer47(40) Polymer76(40)	PAG7(2)		TBA(0.125)	PGMEA(600)	6.9	0.22	矩形

【0202】[比較例II] 上記式で示されるポリマー（Polymer73～76）について、レジスト材料にした際の解像性の評価を行った。

【0203】[比較例II-1～4] 評価は、上記実施※

※例と同様の方法にて行った。各レジストの組成及び評価結果を表12に示す。

【0204】

【表12】

105

106

比較例	樹脂	酸発生剤	溶媒 制御剤	塩基性 化合物	溶剤	感度	解像度	形状
II-1	Polymer73 (80)	PAG1(2)		TEA (0.125)	PGMEA(600)	16.0	0.26	T-トップ'
II-2	Polymer74 (80)	PAG1(2)		TEA (0.125)	PGMEA(600)	16.4	0.26	T-トップ'
II-3	Polymer75 (80)	PAG1(2)		TEA (0.125)	PGMEA(600)	6.5	0.28	膜減り
II-4	Polymer76 (80)	PAG1(2)		TEA (0.125)	PGMEA(600)	15.4	0.26	T-トップ'

【0205】表10～12の結果より、本発明のex o  
-型の2-アルキルピシクロ[2.2.1]ヘプタン-  
2-イルエステル部位が従来型の酸分解性部位に比べて\*

\*極めて高い反応性を有し、それにより本発明のレジスト  
材料が従来品に比べて極めて高い感度と解像性を有する  
ことが確認された。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト' (参考)

G 0 3 F 7/039

6 0 1

G 0 3 F 7/039

6 0 1

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

(72)発明者 栗原 英志

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 畠山 潤

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 長谷川 幸士

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA10 AA11 AB16

AC06 AC08 AD03 BE10 BG00

BJ10 CB10 CB14 CB16 CB17

CB41 CB55 FA01

(72)発明者 渡辺 武

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

4H006 AA01 AB46 AB76 BJ30

4J100 AB02Q AB02R AB02S AJ02R

(72)発明者 渡辺 修

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

AK32R AL03S AL08P AL08Q

AL08S AL09R AL16P AL39P

AL46P AR11Q BA03P BA03Q

(72)発明者 中島 睦雄

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

BA04Q BA04R BA04S BA07R

BA07S BA11Q BA16Q BA16R

BA22R BC04Q BC04R BC07P

(72)発明者 武田 隆信

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

BC08P BC08Q BC08R BC09Q

BC53Q BC53R BC53S BC60Q

CA01 CA04 CA05 CA06 DA01

JA38